SCHAUM'S outlines

全美经典 学习指导系列

3000化学习题精解

〔美〕D. E. 戈德堡 著
夏定国 译

- 3000道精解习题
- 循序渐进，深入浅出
- 高效备考，使您从繁重的家庭作业中解放出来
- 选题广泛，思路多样，触类旁通

科学出版社

(O-1583.0101)

SCHAUM'S ouTlines

全球销量
超越3000万的
“全美经典学习指导系列”
是您的最佳
学习伴侣！

40年来最畅销的教辅系列
全美著名高校资深教授倾力之作
国内重点高校任课教师全力推荐并担当翻译
省时高效的学习辅导，全面详细的习题解答
迄今为止国内最全面的教辅系列
覆盖大学理工科专业

全美经典 学习指导系列

概率与统计
统计学
离散数学
Mathematica使用指南
数理金融引论
机械振动
微分方程
统计学原理（上）
统计学原理（下）
微积分
静力学与材料力学
有限元分析
传热学
近代物理学
2000工程热力学习题精解
工程力学
3000物理习题精解
流体动力学
物理学基础
材料力学
2000离散数学习题精解
工程热力学
数值分析
量子力学
有机化学习题精解
3000化学习题精解
大学化学习题精解
电路
电气工程基础
工程电磁场基础
数字信号处理
数字系统导论
数字原理
电机与机电学
基本电路分析
信号与系统
微生物学
生物化学
生物学
分子和细胞生物学
人体解剖与生理学

http://www.sciencep.com http://www.mheducation.com

ISBN 7-03-010111-1

9 787030 101112 >

McGraw Hill

ISBN 7-03-010111-1
定价：45.00 元

全美经典学习指导系列

3000化学习题精解

〔美〕D. E. 戈德堡 著

夏定国 译

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书将无机化学、有机化学、物理化学及分析化学整和在一起，内容全面、综合性强，涵盖大学化学专业学生应该掌握的所有化学知识。本书采用循序渐进的方式，利用大量的习题并给出详细解答来加深学生对基本概念和原理的理解，是学生参加课程考试、研究生入学考试和GRE专项考试的一本高效备考书。

David E. Goldberg, Ph. D: Schaum's 3000 Solved Problems in Chemistry, Revised edition
ISBN:0-07-023684-4

图字:01-2001-5530 号

图书在版编目(CIP)数据

3000化学习题精解/(美)D.E. 戈德堡(Goldberg,D.E.)著;夏定国译. —北京:科学出版社,2003

(全美经典学习指导系列)

ISBN 7-03-010111-1

Ⅰ.3… Ⅱ.①戈… ②夏… Ⅲ.化学-高等学校-解题 Ⅳ.O6-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 006124 号

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:包志虹
责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com
新蕾印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2003年1月第 一 版 开本:A4(890×1240)
2003年1月第一次印刷 印张:34 1/2
印数:1—5 000 字数:1 086 000

定 价: 45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

致 学 生

一般来说，掌握化学概念的最好方法是多做习题。应该做大量的不同习题，而不是重复做同类的题目，因为你可能会记住答案。另外，应仔细阅读每道题，因为题中在词汇上的微小差别，都会导致在答案上的很大区别。普通化学教科书没有一定的主题序列，因此你需要借助目录寻找你要练习的题目。本书每一节的开始是基本题，随后题目难度逐渐加大。在某些章节中你会发现有些题目是基于你的课程还没有涉及的内容，因此在没有学习这些内容之前不要做这些题。例如：某些章节在热力学之前涉及平衡，而其他章节在热力学之后涉及平衡。当你学完平衡和热力学的内容后，再做这类习题，会起到事半功倍的效果。许多题目有多种解法，不同解法通常既相互联系又有所区别，本书中某些题目用一种方法解答，而有些则用另一种解法。在本书的前几章，许多习题均采用几种解题方法。参看答案之前，你应当自己先做题。假如你应用合理的方法得到了正确的答案，请不必担心没有运用书中所给的方法。但是，如果书中的方法比你的简洁，那么对于后续的类似题目，你还是应该采用书中的方法为好。

目　录

第1章 测 量

1.1 指数

1.1 给出从 10^{-4} 到 10^6 的 10 的幂，并给出准确意义。

解答

$10^0=1$

$10^1=10$

$10^2=10\times10=100$

$10^3=10\times10\times10=1000$

$10^4=10\times10\times10\times10=10\,000$

$10^5=10\times10\times10\times10\times10=100\,000$

$10^6=10\times10\times10\times10\times10\times10=1\,000\,000$

$10^{-1}=\frac{1}{10}=0.1$

$10^{-2}=\frac{1}{10^2}=\frac{1}{100}=0.01$

$10^{-3}=\frac{1}{10^3}=\frac{1}{1000}=0.001$

$10^{-4}=\frac{1}{10^4}=\frac{1}{10\,000}=0.0001$

10^5 中，底为 10，指数为 5。

1.2 将下列数字以标准指数形式表示：

(a) 22 400　(b) 7 200 000　(c) 454　(d) 0.454

(e) 0.0454　(f) 0.000 06　(g) 0.003 06　(h) 0.000 000 5

解答 可将上面数字表示为 10 的整数幂或两个数的乘积，其中一个是 10 的整数幂(例：$300=3\times10^2$)。

(a) $22\,400=2.24\times10^4$　(b) $7\,200\,000=7.2\times10^6$

(c) $454=4.54\times10^2$　(d) $0.454=4.54\times10^{-1}$

(e) $0.0454=4.54\times10^{-2}$　(f) $0.000\,06=6\times10^{-5}$

(g) $0.003\,06=3.06\times10^{-3}$　(h) $0.000\,000\,5=5\times10^{-7}$

小数点向右移一位相当于乘以 10，向右移两位相当于乘以 100，以此类推。小数点向右移 n 位，同时除以 10^n，结果不变。因此

$$0.0325=\frac{3.25}{10^2}=3.25\times10^{-2}$$

小数点向左移一位相当于除以 10，小数点向左移 n 位，同时乘以 10^n，结果不变。例如：$7296=72.96\times10^2=7.296\times10^3$。

1.3 计算：

(a) $a^3\times a^5$　(b) $10^2\times10^3$　(c) 10×10

(d) $10^7\times10^{-3}$　(e) $(4\times10^4)(2\times10^{-6})$　(f) $(2\times10^5)(3\times10^{-2})$

解答 底数相同的数相乘，指数相加。

(a) $a^3\times a^5=a^{3+5}=a^8$　(b) $10^2\times10^3=10^{2+3}=10^5$

(c) $10\times10=10^{1+1}=10^2$　(d) $10^7\times10^{-3}=10^{7-3}=10^4$

(e) $(4\times10^4)(2\times10^{-6})=8\times10^{4-6}=8\times10^{-2}$　(f) $(2\times10^5)(3\times10^{-2})=6\times10^{5-2}=6\times10^3$

1.4 计算：

(a) $\frac{a^5}{a^3}$　(b) $\frac{10^2}{10^5}$　(c) $\frac{8\times10^2}{2\times10^{-6}}$　(d) $\frac{5.6\times10^{-2}}{1.6\times10^4}$

解答 底数相同的数相除，底数不变，将指数相减。

(a) $\frac{a^5}{a^3}=a^{5-3}=a^2$　(b) $\frac{10^2}{10^5}=10^{2-5}=10^{-3}$

(c) $\frac{8\times10^2}{2\times10^{-6}}=\frac{8}{2}\times10^{2+6}=4\times10^8$　(d) $\frac{5.6\times10^{-2}}{1.6\times10^4}=\frac{5.6}{1.6}\times10^{-2-4}=3.5\times10^{-6}$

1.5 计算下列各式：(a) a^0　(b) 10^0　(c) $(3\times10)^0$　(d) 7×10^0　(e) 8.2×10^0

解答 (a) $a^0=1$　(b) $10^0=1$　(c) $(3\times10)^0=1$　(d) $7\times10^0=7$　(e) $8.2\times10^0=8.2$

1.6 以根式表示下列各式：(a) $10^{2/3}$ (b) $10^{3/2}$ (c) $10^{1/2}$ (d) $4^{3/2}$

解答 (a) $10^{2/3}=\sqrt[3]{10^2}$ (b) $10^{3/2}=\sqrt{10^3}$ (c) $10^{1/2}=\sqrt{10}$ (d) $4^{3/2}=\sqrt{4^3}=\sqrt{64}=8$

1.7 化简：(a) $(10^3)^2$ (b) $(10^{-2})^3$ (c) $(a^3)^{-2}$

解答 (a) $(10^3)^2=10^{2\times3}=10^6$ (b) $(10^{-2})^3=10^{-2\times3}=10^{-6}$ (c) $(a^3)^{-2}=a^{-6}$

1.8 计算下列各数的平方根，用指数形式表示：(a) 90 000 (b) 3.6×10^3 (c) 4.9×10^{-5}
计算下列各数的立方根：(d) 8×10^9 (e) 1.25×10^5

解答 求 10 的幂的平方根，将指数除以 2。如果指数是奇数，那么将它加 1 或减 1，同时相应调整系数。求 10 的幂的立方根，调整指数使能被 3 整除，然后将指数除以 3，系数单独处理。

(a) $\sqrt{90\,000}=\sqrt{9\times10^4}=\sqrt{9}\times\sqrt{10^4}=3\times10^2$ 或 300

(b) $\sqrt{3.6\times10^3}=\sqrt{36\times10^2}=\sqrt{36}\times\sqrt{10^2}=6\times10^1$ 或 60

(c) $\sqrt{4.9\times10^{-5}}=\sqrt{49\times10^{-6}}=\sqrt{49}\times\sqrt{10^{-6}}=7\times10^{-3}$或 0.007

(d) $\sqrt[3]{8\times10^9}=\sqrt[3]{8}\times\sqrt[3]{10^9}=2\times10^3$ 或 2000

(e) $\sqrt[3]{1.25\times10^5}=\sqrt[3]{125\times10^3}=\sqrt[3]{125}\times\sqrt[3]{10^3}=5\times10$ 或 50

1.9 求值：$\dfrac{(4.0\times10^{-100})+(2.0\times10^{-101})}{2.0\times10^{-200}}$

解答 必须掌握指数运算规则，因为并不是所有的计算器都能计算这类问题。

$$\frac{(4.0\times10^{-100})+(2.0\times10^{-101})}{2.0\times10^{-200}}=\frac{(4.0\times10^{-100})+(0.20\times10^{-100})}{2.0\times10^{-200}}=\frac{4.2\times10^{-100}}{2.0\times10^{-200}}=2.1\times10^{100}$$

1.10 单位可以用正负指数表示，试用两种方法表示质量(单位：g)除以体积(单位：m^3)。

解答 g/m^3 或 $g\cdot m^{-3}$

1.11 计算并将结果以标准指数形式表示：

(a) $(2.0\times10^{13})+(1.5\times10^{14})$ (b) $(8.0\times10^{-14})/(4.0\times10^{-13})$
(c) $(5.0\times10^{17})(2.0\times10^{-4})$ (d) $(6.6\times10^{15})-(3.0\times10^{16})$

解答 (a) 1.7×10^{14} (b) 2.0×10^{-1} (c) $10\times10^{13}=1.0\times10^{14}$ (d) -2.3×10^{16}

1.12 求值：(a) $10^4\times10^{-2}$ (b) $10^4/10^{-3}$ (c) $2.5\times10^7\times4.0\times10^3$

解答 (a)乘法，指数相加：10^2 (b)除法，指数相减：10^7

(c)系数相乘，指数相加并化简：$10\times10^{10}=10^{11}$

1.13 化简：

(a) $\dfrac{48\,000\,000}{1200}$ (b) $\dfrac{0.0078}{120}$ (c) $(4\times10^{-3})(5\times10^4)^2$

(d) $\dfrac{(6\,000\,000)(0.000\,04)^4}{(800)^2(0.000\,2)^3}$ (e) $(\sqrt{4.0\times10^{-6}})(\sqrt{8.1\times10^3})(\sqrt{0.0016})$

(f) $(\sqrt[3]{6.4\times10^{-2}})(\sqrt[3]{27\,000})(\sqrt[3]{2.16\times10^{-4}})$

解答 (a) $\dfrac{48\,000\,000}{1200}=\dfrac{48\times10^6}{12\times10^2}=4.2\times10^{6-2}=4.0\times10^4$ 或 40 000

(b) $\dfrac{0.0078}{120}=\dfrac{7.8\times10^{-3}}{1.2\times10^2}=6.5\times10^{-5}$或 0.000 065

(c) $(4\times10^{-3})(5\times10^4)^2=(4\times10^{-3})(5^2\times10^8)=4\times5^2\times10^{-3+8}=100\times10^5=1\times10^7$

(d)
$$\frac{(6\,000\,000)(0.000\,04)^4}{(800)^2(0.000\,2)^3}=\frac{(6\times10^6)(4\times10^{-5})^4}{(8\times10^2)^2(2\times10^{-4})^3}=\frac{6\times4^4}{8^2\times2^3}\times\frac{10^6\times10^{-20}}{10^4\times10^{-12}}$$
$$=\frac{6\times256}{64\times8}\times\frac{10^{6-20}}{10^{4-12}}=3\times\frac{10^{-14}}{10^{-8}}=3\times10^{-6}$$

(e)
$$(\sqrt{4.0\times10^{-6}})(\sqrt{8.1\times10^3})(\sqrt{0.0016})=(\sqrt{4.0\times10^{-6}})(\sqrt{81\times10^2})(\sqrt{16\times10^{-4}})$$
$$=(2.0\times10^{-3})(9.0\times10^1)(4.0\times10^{-2})$$
$$=72\times10^{-4}=7.2\times10^{-3}\text{或 }0.0072$$

(f) $(\sqrt[3]{6.4\times10^{-2}})(\sqrt[3]{27000})(\sqrt[3]{2.16\times10^{-4}})=(\sqrt[3]{64\times10^{-3}})(\sqrt[3]{27\times10^{3}})(\sqrt[3]{216\times10^{-6}})$

$=(4.0\times10^{1})(3.0\times10^{1})(6.0\times10^{2})$

$=72\times10^{-2}$ 或 0.72

1.14 求下列各数的对数值:(a)4.56 (b)1.70 (c)9.75 (d)1.07 (e)3.16 (f)1.00

解答 (a)0.6590 (b)0.2304 (c)0.9890 (d)0.0294 (e)0.4997 (f)0.0000

1.15 求下列各数的反对数值:(a)0.4502 (b)0.8579 (c)0.7042 (d)0.6080 (e)0.9695

解答 (a)2.82 (b)7.21 (c)5.06 (d)4.055 (e)9.322

1.16 求下列各数的反对数值:(a)2.6170 (b)7.42 (c)−2.0057 (d)−0.4776

解答 (a)$4.14\times10^{2}=414$ (b)2.6×10^{7} (c)9.87×10^{-3} (d)$3.33\times10^{-1}=0.333$

1.2 公制体系

1.17 指出长度,体积和质量的米制单位以及这些量的常见英制单位之间的关系。

解答 1 m = 100 cm = 1000 mm = 0.001 km = 39.37 in

1 kg = 1000 g = 2.2 lb

1 in = 2.54 cm = 0.0254 m = 25.4 mm = 2.54×10^{7} nm

1 ft = 12 in = 12 × 2.54 cm = 30.48 cm = 0.3048 m = 304.8 mm

1 L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3 = 1.06 quarts

1 yd = 3 ft = 91.44 mm = 0.9144 m

1 mi = 5280 ft = 6.336×10^{4} in = 1.609×10^{5} cm = 1.609×10^{3} m = 1.609×10^{6} mm

1 lb = 0.4536 kg = 453.6 g = 4.536×10^{5} mg

1 oz = $\frac{1}{16}$ lb = $\frac{1}{16}\times453.6$ g = 28.35 g = 0.02835 kg

1 t = 1000 kg = 10^{6} g

1.18 (a)用千米,厘米和毫米表示 3.69 m;(b)用厘米和米表示 36.24mm。

解答 (a) $(3.69\text{m})\left(\frac{1\text{ km}}{10^{3}\text{ m}}\right)=3.69\times10^{-3}$ km (b) $(36.24\text{mm})\left(\frac{1\text{ cm}}{10\text{ mm}}\right)=3.624$cm

$(3.69\text{m})\left(\frac{100\text{ cm}}{\text{m}}\right)=369$ cm $(36.24\text{mm})\left(\frac{1\text{ m}}{10^{3}\text{ mm}}\right)=3.624\times10^{-2}$m

$(3.69\text{m})\left(\frac{10^{3}\text{ mm}}{\text{m}}\right)=3.69\times10^{-3}$ mm

1.19 (a) 1 m^3 等于多少立方厘米?(b) 1 m^3 等于多少升?(c)1 L 等于多少立方厘米?

解答 (a) $1\text{ m}^3=(1\text{m})^3=(100\text{cm})^3=(10^2\text{cm})^3=10^6\text{cm}^3$

(b) $1\text{ m}^3=(10\text{dm}^3)=10^3\text{dm}^3\times1\text{ L/dm}^3=10^3\text{ L}$

(c) $1\text{ L}=1\text{ dm}^3=(10\text{cm})^3=10^3\text{cm}^3$

1.20 一油箱长 0.6 m,宽 10cm,深 50 mm,以升表示其容积。

解答 单位转化为分米,1 L = 1 dm^3

体积 = 0.6m×10cm×50mm = 6dm×1dm×0.5dm = 3dm^3 = 3L

1.21 换算:(a) 2.0×10^{3}g 化为毫克 (b)1.6×10^{-3} cm^3 化为升

解答 (a) $(2.0\times10^{3}\text{g})\left(\frac{10^{3}\text{ mg}}{\text{g}}\right)=2.0\times10^{6}$ mg

(b) $(1.6\times10^{-3}\text{ cm}^3)\left(\frac{1\text{ L}}{10^{3}\text{ cm}^3}\right)=1.6\times10^{-6}$ L

1.22 15.0cm 等于多少毫米?

解答 $(15.0\text{cm})\left(\frac{1\text{ m}}{100\text{ cm}}\right)\left(\frac{1\,000\text{mm}}{1\text{m}}\right)=150$ mm

1.23 换算:(a)1.47km 化为毫米 (b)1.42mL 化为立方厘米 (c)1.7×10^{7}mg 化为千克 (d)1.54×10^{-3}L 化为毫升 (e)70.5g/L 化为克每毫升 (f)4.66kg/L 化为克每毫升

解答 (a) 1.47×10^6 mm (b)1.42 cm^3 (c)17 kg

(d)1.54 mL (e)0.070 5 g/ mL (f)4.66 g/mL

1.24 一矩形木棍长 0.10m,宽 4.0cm,厚 2.0cm,计算其体积,以升表示。

解答 $(0.10m)(2.0cm)(4.0cm)=(10cm)(2.0cm)(4.0cm) = (80cm^3) = \frac{1\ L}{1000mL}=0.080\ L$

1.25 换算:(a) 1.6×10^{-2} km 化为厘米 (b)20.0 mL 化为升 (c)16.2 g/cm^3 化为千克每升

解答 (a) $(1.6\times10^{-2}\ km)\left(\frac{10^3 m}{km}\right)\left(\frac{10^2 cm}{1m}\right)=1.6\times10^3 cm$

(b) $(20.0\ mL)\left(\frac{1L}{1000mL}\right)=0.0200\ L$

(c) $\left(\frac{16.2\ g}{cm^3}\right)\left(\frac{1\ kg}{1000g}\right)\left(\frac{1\ 000cm^3}{L}\right)=16.2\ kg/L$

1.26 计算:(a)$(2.0\times10^2\ cm)+(1.12\times10^{-1}\ m)$

(b) $(0.10\ m)(1.0\times10^{-4}km)(1.0\times10^2mm)$

解答 (a) $(2.0\times10^2\ cm)+(0.112\times10^2\ cm) = 2.1\times10^2\ cm$

(b) $(10cm)(10cm)(10cm)= 10^3\ cm^3=1.0\ L$

1.27 光的颜色取决于它的波长。波长最长的可见光,位于可见光谱的红色端,波长为 7.8×10^{-7}m,试以微米,纳米和埃来表示。

解答 $(7.8\times10^{-7}m)\left(\frac{10^6\mu m}{m}\right)=0.78\mu m$, $(7.8\times10^{-7}m)\left(\frac{10^9 nm}{m}\right)=780nm$,

$(7.8\times10^{-7}m)\left(\frac{10^{10}\text{Å}}{m}\right)=7800\text{Å}$

1.28 健康人的血样稀释至原始体积的 200 倍,用显微镜观察 0.10 mm 厚的涂层,每 $100\mu m\times100\mu m$ 有 30 个红血球。(a)每立方毫米有多少个红细胞?(b)红细胞的平均寿命为 1 个月,成年人的血液体积约为 5L,成年人的骨髓每秒钟制造多少红细胞?

解答 (a)$(100\mu m)\times(100\mu m)\times(0.1mm)=(0.10mm)^3= 1.0\times10^{-3}mm^3$

$\frac{30\text{个血球}}{1.0\times10^{-3}mm^3}\times200=6\times10^6$ 个未稀释血球

(b) $(5L)\left(\frac{10^3 cm^3}{L}\right)\left(\frac{10^3 mm^3}{cm^3}\right)\left(\frac{6\times10^6\text{ 个细胞}}{mm^3}\right)=3\times10^{13}$个细胞

因为每月需要 3×10^{13}个细胞

故 $\left(\frac{3\times10^{13}\text{个细胞}}{\text{月}}\right)\left(\frac{1\text{月}}{30\text{天}}\right)\left(\frac{1\text{天}}{24\text{小时}}\right)\left(\frac{1\text{小时}}{3600\text{秒}}\right)=1\times10^7$ 个细胞/秒

1.3 有效数字

1.29 下列数字中有多少位有效数字?(a)17 (b)103 (c)1.035 (d)0.0010 (e)1.00×10^6 (f)π

解答 (a)2 (b)3 (c)4 (d)2 (e)3 (f)无限

1.30 运算下列各式:

$$\begin{array}{r} 12.01\ cm\\ 17.3\ \ cm\\ +\ 0.11\ cm\\ \hline \end{array}\qquad \begin{array}{r} 133\ \ g\\ -\ \ 2.2\ g\\ \hline \end{array}$$

解答 答案为 29.4cm 和 131 g,而不是 29.42cm 和 130.8g。29.42 中小数点右边第 2 位的 2 比 17.3 中的 3 位置靠右,不是有效数字,又由于 2 小于 5 所以舍掉。出于同样的原因,8 也不是有效数字,但它大于 5,所以进位。

1.31 (a)12.7×11.2 =? (b)108/7.2=?

解答 在(a)中每位乘数有效数字均为 3,计算结果应保留 3 位有效数字。

在(b)中计算结果应保留2位有效数字。(a)142 (b)15

1.32 用下划线表示下列各数的有效数字，如果位数不确定，用问号标出。

(a)1.066 (b)750 (c)0.050 (d)0.2070 (e)50.0

解析 (a) $\underline{1.066}$ (b) $\underline{75}\underset{?}{\underline{0}}$ (c) $0.0\underline{50}$ (d) $0.\underline{2070}$ (e) $\underline{50.0}$

1.33 计算，结果用有效数字表示。

(a) $(4.50\times10^2\,m)+(3.00\times10^6\,mm)$ (b) $(4.50\times10^2\,cm)(2.00\times10^6\,cm)$

(c) $(4.50\times10^2\,mL)-(0.022\,5\,L)$

解析 (a) $(4.50\times10^2\,m)+(3.00\times10^3\,m)=3.45\times10^3\,m$ (b) $9.00\times10^8\,cm^2$

(c) $(4.50\times10^2\,mL)-(0.022\,5\,L)=4.28\times10^2\,mL$

1.34 解释为什么当计算中存在一个以上数学运算，如果都是乘法或除法运算，或者都是加法或减法运算时，最后保留合适的有效数字即可，而在乘除加减混合运算时却不行。

解析 加法和乘法运算结果的有效数字保留规则不同，所以混合运算时必须分开进行。

1.35 将下列各数相加(单位为克)，保留正确的有效数字。

(a)	(b)	(c)	(d)
25.340	58.0	4.20	415.5
5.465	0.003 8	1.652 3	3.64
0.322	0.000 01	0.015	0.238

解析

(a)	(b)	(c)	(d)
25.340	58.0	4.20	415.5
5.465	0.003 8	1.652 3	3.64
0.322	0.000 01	0.015	0.238
31.127g	58.003 81=58.0g	5.867 3=5.87 g	419.378=419.4 g

1.36 (a) 把计算答案用适当的有效数字表示的一般方法是什么？

(b) 做以下的计算：2.48/1.24，17790/2.0；(c) 说明为什么常用于(a)的方法不能用于(b)？

解析 (a) 舍去多余的数字并根据舍去的第一位数字的数值来对保留的最后一位数字进行四舍五入。(b) 2.00 和 6 400。(c) 在 2.00 中，添加数字以得到正确的有效数字。在 6 400 中最后两位数字不能舍去(否则结果变为 64)，而改为无效的零。

1.37 把下列测量结果换算为基本单位，并将结果以标准指数形式和正确的有效数字形式表示：(a) $9.50\times10^{-1}\,kg$ (b) $4.40\times10^3\,mm$ (c) 0.001 02 cm (d) 400.0mL

解析 (a) $9.50\times10^2\,g$ (b) 4.40 m (c) $1.02\times10^{-5}\,m$ (d) $4.000\times10^{-1}\,L$

1.38 $(1.20\times10^{-6})+(6.00\times10^{-5})=?$

解析

$$(0.120\times10^{-5})+(6.00\times10^{-5})=6.12\times10^{-5}$$

1.39 求和并以正确的有效数字形式表示：14.90 + 0.0070 + 1.0 + 0.091。

解析

14.90
0.0070
1.0
0.091

$15.9_{980}\rightarrow16.0$

1.40 计算，并以正确的有效数字形式表示：(14.90)(0.0070)/(0.091)。

解析

$$(14.90)(0.0070)/(0.091)=1.1$$

1.41 计算，并以正确的有效数字形式表示：

(a) (1.004 2−0.003 4)(1.23) (b) (1.004 2)(0.003 4)(1.23)

(c) (1.004 2)(−0.003 4)/1.23

解析 (a)1.23 (b) 4.2×10^{-3} (c) -2.8×10^{-3} 将1.0042减去0.0034，产生一个有5位有

效数字的数.当这个数被有 3 位有效数字的 1.23 乘,结果肯定是只有 3 位有效数字的数。

1.42 一固体体积为 $1.23cm^3$,固体质量和称量纸质量的加和为 10.024g;称量纸质量为 0.03g。计算固体的密度,并以正确的有效数字形式表示。

解答
$$\begin{array}{r} 10.024\ g \\ -\ 0.03\ \ g \\ \hline 9.994\ g \end{array} \qquad \frac{9.99\ g}{1.23\ cm^3}=8.12\ g/cm^3$$

差值中 4 必须舍去,因为称量纸质量小数点后只有两位数字。

1.43 以正确的有效数字位数进行下列计算。(a) $(2.00\times10^{-2}\ km)+(4.2\times10^2\ cm)$ (b) $(1.5\times10^1 cm)(8.0\times10^2\ cm)(0.0100\ m)$

解答 (a) $(20.0\ m)+(4.2\ m)=24.2\ m$

(b) $(1.5\times10^1\ cm)(8.0\times10^2\ cm)(1.00\ cm)=(1.2\times10^4\ cm^3)$

1.4 公制量计算

1.44 300g 汞的体积为多少(汞的密度为 $13.6g/cm^3$)?

解答 $体积=\frac{质量}{密度}=\frac{300\ g}{13.6\ g/cm^3}=22.1cm^3$

1.45 80.0mL 乙醇重 63.3g,它的密度为多少?

解答 $\frac{63.3g}{80.0mL}=0.791g/mL$

1.46 三氯化碳的密度为 $1.60g/cm^3$,40kg 三氯化碳的体积为多少?

解答 $(40\ kg)\left(\frac{10^3 g}{kg}\right)\left(\frac{1cm^3}{1.60g}\right)\left(\frac{1L}{10^3 cm^3}\right)=25L$　或 $(40\ kg)\left(\frac{1L}{1.60kg}\right)=25L$

1.47 一重要物理量的值为:1.987cal[1] 或 0.082 06L·atm。升·大气压和卡的换算因子为多少?

解答
$$\frac{1.987cal}{0.082\ 06L\cdot atm}=24.21\ cal/L\cdot atm$$

1.48 计算重 420g(质量为 420g),体积为 $52cm^3$ 的物体的密度(单位为克每立方厘米)。

解答 $密度=\frac{质量}{体积}=\frac{420g}{52cm^3}=8.1g/cm^3$

1.49 计算 400g 金的体积(密度$=19.3g/cm^3$)。

解答
$$(400\ g)\left(\frac{1cm^3}{19.3g}\right)=20.7cm^3$$

1.50 一金属的密度为 $9.50g/cm^3$,则其对应的(a)每立方米千克数和(b)每克立方厘米的数值是多少?

解答 (a) $\left(\frac{9.50g}{cm^3}\right)\left(\frac{1kg}{10^3 g}\right)\left(\frac{10^2 cm}{m}\right)^3=\frac{9.50\times10^3 kg}{m^3}$　(b) $\frac{1cm^3}{9.50g}=0.105cm^3/g$

1.51 仿金以看上去很像真金而得名。一块质量为 56.25g 的仿金尺度为 1.50cm×2.50cm ×3.50cm。怎样从物理性质来区分这种物质和真金?

解答 可从仿金的密度来区别,仿金的密度为 $5.00g/cm^3$(只有在极端巧合的情况下,仿金的密度与真金的密度 $19.3\ g/cm^3$ 才相同)。

1.52 铂的密度为 $21.45g/cm^3$,把此密度用千克每立方米表示。

解答 $\left(\frac{21.45g}{cm^3}\right)\left(\frac{1kg}{1000g}\right)\left(\frac{100cm}{m}\right)^3=\frac{21.45\times10^3 kg}{m^3}$

1.53 一块铂长 6.00cm,宽 3.50cm,厚 4.00cm,质量为 1802g。铂的密度为多少?

解答 铂的体积 V 等于长 l,宽 w,厚 t 的乘积:$V=lwt=(6.00cm)(3.50cm)(4.00cm)=84.30cm^3$。铂的密度为:$d=\frac{m}{v}=\frac{1802g}{84.0cm^3}=21.5g/cm^3$

---

1) 非法定单位。——译者注

1.54 一钢球直径为7.50mm，质量为1.765g(以半径r表示球的体积为$4/3\pi r^3$)，球的密度为多少？

解答 $V=\left(\frac{4\pi}{3}\right)\left(\frac{7.50\text{mm}}{2}\right)^3=221\text{mm}^3$

$d=\frac{m}{V}=\frac{1.765\text{g}}{221\text{mm}^3}=\frac{1.765\times10^{-3}\text{kg}}{221\times10^{-9}\text{m}^3}=7.99\times10^3\text{kg/m}^3$

1.55 把合金切割为圆盘，使其直径为31.5mm，厚4.5mm，中心钻出直径为7.5mm的洞，圆盘重20.2g。合金的密度为多少？

解答 圆盘的体积为

$$V=\pi r_1^2h-\pi r_2^2h=\pi h(r_1^2-r_2^2)$$

$$=\pi(4.5\text{mm})\left[\left(\frac{31.5}{2}\right)^2\text{mm}^2-\left(\frac{7.5}{2}\right)^2\text{mm}^2\right]=3\ 308\text{mm}^3=3.308\text{cm}^3$$

$$d=\frac{m}{V}=\left(\frac{20.0\text{g}}{3.308\text{cm}^3}\right)=6.11\text{g/cm}^3=6\ 110\text{kg/m}^3$$

1.56 一玻璃器皿净重20.237 6g，在4℃时装水至刻度线重20.310 2g。同一器皿干燥后于4℃装某一液体至刻度线。此时重20.330 0g。该溶液的密度为多少？

解答 水的质量=(20.310 2g)−(20.237 6g)=0.072 6g

溶液的质量 =(20.330 0g)−(20.237 6g)=0.092 4g

4℃水的密度为1.000g/cm³，因此

$$V=(0.072\ 6\text{g})\left(\frac{1\text{cm}^3}{1.000\text{g}}\right)=0.072\ 6\text{cm}^3 \qquad 密度=\frac{0.092\ 4\text{g}}{0.072\ 6\text{cm}^3}=1.27\text{g/cm}^3$$

1.57 一浓硫酸含H_2SO_4的质量分数为95.7%，并且它的密度为1.84g/mL。(a)求1.00L该酸中含多少克纯硫酸？(b)含100g纯H_2SO_4的酸体积为多少毫升？

解答 (a) $(1.00\text{ L 酸})\left(\frac{1.84\text{kg 酸}}{\text{L 酸}}\right)\left(\frac{95.7\text{kgH}_2\text{SO}_4}{100\text{kg 酸}}\right)=1.76\text{kgH}_2\text{SO}_4$

(b) $(100\text{g H}_2\text{SO}_4)\left(\frac{100\text{g 酸}}{95.7\text{gH}_2\text{SO}_4}\right)\left(\frac{1\text{mL 酸}}{1.84\text{g 酸}}\right)=56.8\text{ mL 酸}$

1.58 经分析，20.0mL密度为1.18g/mL的浓盐酸含8.36gHCl。(a)求每毫升酸溶液中HCl的质量。(b)求浓酸中HCl的质量分数为多少？

解答 (a) $\frac{8.36\text{g HCl}}{20.0\text{mL}}=0.418\text{g/mL}$ (b) $\frac{8.36\text{gHCl}}{(20.0\text{mL})(1.18\text{g/mL})}\times100\%=35.4\%\text{HCl}$

1.59 一片金叶重1.93mg，密度为19.3g/cm³，加热变为透明胶片，面积为14.5cm²。(a) 1.93mg金的体积为多少？(b)透明胶片的平均厚度为多少(以埃表示)？

解答 (a) $(1.93\text{mg})\left(\frac{1\text{g}}{10^3\text{mg}}\right)\left(\frac{1\text{cm}^3}{19.3\text{g}}\right)=1.00\times10^{-4}\text{cm}^3$

(b) $\frac{1.00\times10^{-4}\text{cm}^3}{14.5\text{cm}^2}=(6.90\times10^{-6}\text{cm})\left(\frac{1\text{Å}}{10^{-8}\text{cm}}\right)=690\text{Å}$

1.60 一毛细管以下列方式进行测量。干净的管重3.247g。把汞吸入该管，在显微镜下观察长度为23.75mm。装着汞的毛细管重3.489g，汞的密度为13.60g/cm³。假设毛细管为圆柱体，求直径为多少？

解答

$$m=3.489\text{g}-3.247\text{g}=0.242\text{g}$$

$$V=(0.242\text{g})\left(\frac{1\text{cm}^3}{13.60\text{g}}\right)=0.017\ 8\text{cm}^3$$

$$A=\frac{V}{l}=\frac{0.0178\text{cm}^3}{2.375\text{cm}}=0.007\ 49\text{cm}^2=\pi d^2/4$$

$$d=\sqrt{\frac{4(0.007\ 49\text{ cm}^2)}{3.141\ 59}}=0.097\ 6\text{cm}$$

1.61 Sequoia国家公园中的General Sherman树是最重的生物。如果树干的总密度为850kg/m³，假设树为两个圆锥，一个圆锥下底直径为11.2m，上底直径为5.6m，另一个

圆锥上、下底直径分别为 5.6m 和 3.3m，高度分别为 2.4m 和 80.6m(见图 1.1)，试计算树干的质量。每一圆锥体积为 $\pi h(r_1^2+r_2^2+r_1r_2)/3$，$h$ 为高度，r_1，r_2 为半径。

解答 $V_1=1/3\pi(80.6\text{m})[1.65^2+2.8^2+(1.65)(2.8)]=1\,281\text{m}^3$

$V_2=1/3\pi(2.4\text{m})[5.6^2+2.8^2+(5.6)(2.8)]=138\text{m}^3$

所以 $V=1\,419\ \text{m}^3$，$m=1\,419\ \text{m}^3\left(\frac{850\text{kg}}{\text{m}^3}\right)=1.21\times10^6\text{kg}=1.21\times10^3\text{t}$

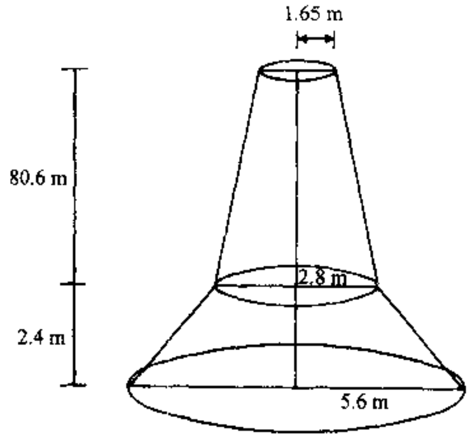


图 1.1

1.62 计算广告中声称的每 100g 谷物含 110mg 钠的早餐谷物中钠的百分含量。

解答 $\frac{110\times10^{-3}\text{gNa}}{100\text{g 总量}}\times100\%=0.110\%\text{Na}$

1.63 (a)计算每毫升质量分数为 69.8%，密度为 1.42g/mL 的浓硝酸中纯 HNO_3 的含量。
(b)计算 60.0 mL 浓酸中纯 HNO_3 的质量为多少？
(c)多少体积这种浓酸含 63.0g 纯硝酸？

解答 (a) 1.00mL 酸的质量为 1.42g。因为酸质量的 69.8% 为纯 HNO_3，所以 1.00mL 酸中 HNO_3 质量为：$0.698\times1.42\text{g}=0.991\ \text{g}$

(b) 60.0 mL 酸中 HNO_3 质量 $=60.0\ \text{mL}\times0.991\ \text{g/mL}=59.5\text{g}$ HNO_3

(c) 63.0g HNO_3 包含在 $\frac{63.0\ \text{g}}{0.991\ \text{g/mL}}=63.6\text{mL}$ 酸中

1.64 金的密度为 19.3g/cm³。计算质量为 422g 的固体金球的直径为多少？

解答 求解直径 D，用厘米表示。已知金的质量(克表示)，密度 d(克每平方厘米表示)，金的形状(球形)。球半径 r 与球体积 V 的关系为 $r=\sqrt[3]{3V/4\pi}$，球的体积为 42g/(19.3g/cm³)，因此

$$D=2r=2\sqrt[3]{\frac{3(422\text{g})}{4\pi(19.3\ \text{g/cm}^3)}}=3.47\ \text{cm}$$

1.65 铝的密度为 2.70g/cm³。一形状不规则的铝重 40.0g，将其加入刻度为 100mL 且含 50.0mL 水的圆筒中。圆筒中的水刻度线上升到多少？

解答 铝的体积由水面的变化量反映。铝的体积决定于它的密度和质量，用下表可求：

公式	因子标注法
$d=\frac{m}{V}$ $V=\frac{m}{d}=\frac{40.0\text{g}}{2.70\text{g/cm}^3}=14.8\text{cm}^3$	$\underbrace{40.0\text{g}}_{}$ 已知量 $\underbrace{\left(\frac{1\text{cm}^3}{2.70\ \text{g}}\right)}_{\text{比率}}=14.8\ \text{cm}^3$

圆筒水刻度线上升为水的体积加上铝的体积：50.0 mL + 14.8mL = 64.8mL

1.66 一种盐溶液的密度为 1.13g/cm³，溶液含 17.0%氯化钠。问：含 35.0g NaCl 的溶液体积为多少？

解 $(35.0\text{gNaCl})\left(\frac{100\text{ g 溶液}}{17.0\text{ g NaCl}}\right)\left(\frac{1\text{ cm}^3}{1.13\text{ g 溶液}}\right)=182\text{cm}^3$

1.67 煤油和乙醇的混合物中含 22.0%的乙醇，混合物的密度为 0.800g/mL。40.0mL 混合物中乙醇的质量为多少？

解 $(40.0\text{ mL 混合物})\left(\frac{0.800\text{g 混合物}}{\text{mL 混合物}}\right)\left(\frac{22.0\text{ g 乙醇}}{100\text{ g 混合物}}\right)=7.04\text{ g 乙醇}$

1.68 电池用酸含 H_2SO_4 38.0%(质量分数)，密度为 1.285g/cm³。一升电池用酸中含多少克纯 H_2SO_4？

解 1.000cm³ 酸的质量为 1.285g。则 1.000L 酸的质量为 1 285g。因为 38.0%的酸为纯 H_2SO_4，所以 1.000L 电池用酸中 H_2SO_4 的克数为：0.380×1 285g = 488g。此解答过程可写为

$$H_2SO_4\text{ 质量}=1\,285\text{ g 酸}\times\frac{38.0\text{g }H_2SO_4}{100\text{ g 酸}}=488\text{ g }H_2SO_4$$

这里转换因子 38.0g H_2SO_4/100g 酸与 1 相当。虽然 38.0g H_2SO_4=100g 酸的意义与 1in=2.54cm 的意义不同，后者在任何情况下都是成立的，前者只是在特定的酸中成立，即每 100g 酸含 38.0g H_2SO_4 的酸。在数学上，该问题中的两个量也可认为相等。

1.69 一块金和石英的混合物重 100g。金，石英，混合物的密度分别为 19.3，2.65 和 6.4 g/cm³。求混合物中金的重量。

解 设 $x=$ 混合物中金的克数，于是 $100\text{ g}-x=$ 混合物中石英的克数

混合物的体积 = (混合物中金的体积) + (混合物中石英的体积)

$$\frac{100\text{ g}}{6.4\text{ g/cm}^3}=\left(\frac{x}{19.3\text{ g/cm}^3}\right)+\left(\frac{100\text{g}-x}{2.65\text{ g/cm}^3}\right)\qquad \text{由此得 } x=68\text{ g}$$

1.70 黏土部分干燥后含 50%硅和 7%水。干燥前黏土含 12.0%水。试求干燥前黏土中硅的百分含量为多少？

解 干燥前后黏土中各成分组成如下表所示：

	水/%	硅/%	其他/%
原液	12	x	$88-x$
干	7	50	43

每一黏土中硅与其余干燥部分的比都应相同，所以

$$\frac{x}{88-x}=\frac{50}{43}$$

解得：$x=47$，即原黏土含 47%的硅。

1.71 求下列各表达式值：

(a) $x=0.059\,2\log\frac{10^2/\text{L}}{10^{-1}/\text{L}}$ (b) $z=0.029\,6\log\frac{(10^{-5})^2(10^{-1})^2}{(10^3)^2}$

(c) $y=0.029\,6\log(3.0\times10^7)$ (d) $w=\log\frac{(10^{-5})^3(10^{-1})^3}{3\times10^9}$

解 (a) 0.178 (b) −0.533 (c) 0.221 (d) −27.5

1.72 一子弹质量为 80.0g，密度为 5.40g/cm³，掉入装有 50mL 水的 100mL 圆形容器中。圆形容器的水面刻度将上升到多少？

解

$$\text{子弹体积}=(80.0\text{ g})\left(\frac{1\text{ cm}^3}{5.40\text{g}}\right)=14.8\text{cm}^3=14.8\text{mL}$$

$$\text{总体积}=(50.0\text{ mL})+(14.8\text{ mL})=64.8\text{ mL}$$

1.73 以“干基”为基准，一煤样经分析，含量为：易燃物，21.06%；不挥性碳，71.80%；灰分，7.14%。如果煤中含水 2.49%，以“湿基”为基准，分析结果将如何？

解 以湿基为基准，样品的 2.49%为水，其余 100% − 2.49% = 97.5%为样品的“干燥”部分。

水的百分含量=2.5% 碳的百分含量=(71.80%)(0.975)=70.0%

易燃物的百分含量=(21.06%)(0.975)=20.5% 灰分的百分含量=(7.14%)(0.975) =7.0%

检查：2.5+20.5+70.0+7.0=100.0%

1.74 美国宾州沥青煤经如下分析：精确称取2.500g，置于熔融硅坩埚中，在110℃干燥1 h后，失水剩余物质量为2.415g。盖上坩埚通风盖加强热直到没有挥发性物质留下。残留物重1.528g。坩埚接着不加盖加热直到所有的碳斑都消失，最终灰重0.245g。求水分，挥发性可燃物质VCM，固定碳(FC)和灰分的百分含量分别为多少？

解答 水分=2.500 g−2.415 g=0.085 g FC=1.528 g−0.245 g=1.283 g

VCM=2.415 g−1.528 g=0.887 g 灰分=0.245 g

总量：0.085+0.887+1.283+0.245=2.500 g煤

$$水分含量=\frac{0.085g}{2.500g}=0.034=3.4\%$$

同理，其余部分含量为35.5% VCM，51.3% FC，9.8% 灰分。

1.75 一粒状航空合金(Al，Mg，Cu)重8.72g。起初用碱溶解铝，然后用稀盐酸溶解镁，剩余物为铜。经碱处理后重2.10g，不溶于酸的残余部分为0.69g。求合金的各组分含量为多少？

解答 Al的质量=8.72 g−2.10 g=6.62 g Mg的质量=2.10g−0.69 g=1.41 g

Cu的质量=0.69 g $Al含量=\frac{6.62\ g}{8.72\ g}=0.759=75.9\%$

$Cu含量=\frac{0.69\ g}{8.72\ g}=0.079=7.9\%$ $Mg含量=\frac{1.41\ g}{8.72\ g}=0.162=16.2\%$

检查：75.9+16.2+7.9=100.0%

1.76 提供150 gH_2SO_4需要多少58.0%的硫酸溶液？

解答 $\left(\frac{0.580\ gH_2SO_4}{g溶液}\right)x=150g\ H_2SO_4$ $x=259$ g溶液

1.77 一容量为1L的圆颈烧瓶内装两种液体(A和B)，比重[1](与水的密度相比)为1.4。液体A的比重为0.80，液体B的比重为1.80。混合物中各组分的体积为多少？设混合后体积没有发生变化。

解答 设x = A的体积(毫升)；于是$1\,000-x$=B的体积(毫升)

$$0.80x+1.80(1\,000-x)=1.4(1\,000)$$

解得x=400 mL A $1\,000-x$=600 mL B

1.78 一黏土含45%硅和10%水。以干基为基准，黏土中的硅含量为多少？

解答 设黏土为100.0g，则有90.0g干黏土，含45.0g硅。

$\frac{45.0\ g硅}{90.0\ g黏土}\times100\%=50.0\%$ 即硅在干黏土中的含量。

1.79 一煤中含水2.4%。干燥后，失水产物含71.0%碳。以湿基为基准，求碳的百分含量。

解答 100.0g样品煤含有97.6g干煤。

(97.6 g)(0.710)=69.3 gC 或 样品中含69.3% C

1.80 某家用水泥分析数据如下：28.5g样品，用丙酮稀释，残留4.6g铝粉。将滤液蒸发丙酮和溶剂后，得到含0.80g苯溶性增塑剂的硝化纤维3.2g。求该水泥的含量。

解答 (28.5 g)−(3.2 g)−(4.6 g)=20.7 g溶剂

$\frac{20.7\ g溶剂}{28.5\ g样品}\times100\%=72.6\%$ 溶剂 $\frac{2.4\ g硝化纤维}{28.5\ g样品}\times100\%=8.4\%$ 硝化纤维

$\frac{4.60\ g\ Al}{28.5\ g样品}\times100\%=16.1\%$ Al $\frac{0.80\ g增塑剂}{28.5\ g样品}\times100\%=2.8\%$ 增塑剂

检查：72.6+16.1+8.4+2.8=99.9%

1.81 一冰冻奶油重8.41g，在110℃加热失去5.83g水。剩余物用水萃取并干燥后，失去1.27g水溶性甘油。其余组分为油。计算这种奶油的各部分组成。

1) 按最新的国家标准"比重"应称为"相对密度"。为保持原书风格，中文译本保留了这种用法。——译者注

解 油的质量 = 8.41g − 5.83g − 1.27g = 1.31g 油

$$\frac{5.83\ \text{g 水}}{8.41\ \text{g 总量}}\times 100\% = 69.3\%\ \text{水}$$

$$\frac{1.27\ \text{g 甘油}}{8.41\ \text{g 总量}}\times 100\% = 15.1\%\ \text{甘油}$$

$$\frac{1.31\ \text{g 油}}{8.41\ \text{g 总量}}\times 100\% = \underline{15.6\%}\text{油}$$

检查： 100.0%

1.82 脂肪酸在水面上自发形成单分子膜。将含 0.10mm³ 硬脂酸的苯溶液滴入装满水的浅盘中，酸不溶于水，但当苯全部挥发之后，在水面上形成连续的 400cm² 的膜。求平均膜厚为多少埃？

解 $1\ \text{mm}^3 = (10^{-3}\text{m})^3 = 10^{-9}\text{m}^3 \qquad 1\ \text{cm}^2 = (10^{-2}\text{m})^2 = 10^{-4}\text{m}^2$

$$\text{膜厚度} = \frac{\text{体积}}{\text{面积}} = \frac{(0.10)(10^{-9}\text{m}^3)}{(400)(10^{-4}\text{m}^2)} = 2.5\times 10^{-9}\text{m} = (2.5\times 10^{-9}\text{m})(10^{10}\text{Å/m}) = 25\ \text{Å}$$

1.83 一化学反应多孔催化剂每立方厘米其内表面积为 800m²。多孔催化剂 50%的体积由孔组成，其余 50%的体积由固体物质组成。设孔均为圆柱形，直径为 d，长度为 l，测量的内表面面积是所有的圆柱表面积之和。孔的直径为多少[圆柱的体积为 $V = \frac{1}{4}\pi d^2 l$]？

解 考虑 1.0cm³ 催化剂

$$V_{\text{孔}} = 0.50\ \text{cm}^3 = (0.50\ \text{cm}^3)\left(\frac{10^8\text{Å}}{\text{cm}}\right)^3 = 0.50\times 10^{24}\text{Å}^3 = \frac{1}{4}\pi d^2 l$$

$$A_{\text{孔}} = (800\text{m}^2)\left(\frac{10^{8}\text{Å}}{\text{m}}\right)^2 = 800\times 10^{20}\text{Å}^2 = \pi d l$$

$$\frac{\frac{1}{4}\pi d^2 l}{\pi d l} = \frac{d}{4} = \frac{0.50\times 10^{24}\text{Å}^3}{8.0\times 10^{22}\text{Å}^2} = \frac{50}{8.0}\text{Å}$$

$$d = 4\left(\frac{50}{8.0}\right)\text{Å} = 25\text{Å}$$

1.5 英制-公制单位换算

1.84 将 5.00 in 换算为 (a)厘米 (b)毫米 (c)米

解 (a) $5.00\ \text{in} = (5.00\ \text{in})(2.54\ \text{cm/in}) = 12.7\ \frac{\text{in}\cdot\text{cm}}{\text{in}} = 12.7\ \text{cm}$

从换算因子的定义出发很容易理解上面过程：2.54 为每英寸的厘米数，即 1 in 有多少厘米。所以 5 in 的厘米数为 5×2.54。通常，换算因子可看作 2.54 cm 和 1 in 间的等价关系。

因为 2.54 cm=1 in

$$2.54\ \text{cm per in} = 2.54\ \text{cm/in} = \frac{2.54\text{cm}}{1\ \text{in}} = \frac{2.54\ \text{cm}}{2.54\ \text{cm}} = 1$$

所以换算因子 2.54 cm/in 在数学上等于 1。任何量都可以乘以或除以该换算因子而不改变该量。

(b) $12.7\ \text{cm} = (12.7\ \text{cm})(10\ \text{mm/cm}) = 127\ \frac{\text{cm}\cdot\text{mm}}{\text{cm}} = 127\ \text{mm}$

(c) $12.7\ \text{cm} = \frac{12.7\ \text{cm}}{100\ \text{cm/m}} = 0.127\ \text{m}$

这里应该除以换算因子。如果错误地将 12.7 cm 与 100cm/m 相乘，结果将表示为平方厘米每米，因为

$$\text{cm}\times\frac{\text{cm}}{\text{m}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{m}}$$

我们很快就会发现错误，发现结果没有用“米”来表示。

1.85 将 (a) 14.0 cm (b) 7.00 m 换算为英寸

解 (a) $14.0\ \text{cm} = \frac{14.0\ \text{cm}}{2.54\ \text{cm/in}} = 5.51\ \text{in}$ 或 $14.0\ \text{cm}\times 0.393\,7\text{in/cm} = 5.51\ \text{in}$

注:换算因子的倒数仍然是换算因子(因为 1 的倒数仍然为 1)。

$$2.54\ \text{cm/in}=1 \qquad \frac{1}{2.54\text{cm/in}}=0.393\,7\ \text{in/cm}=1$$

(b) $7.00\ \text{m}=\frac{700\ \text{cm}}{2.54\ \text{cm/in}}=276\ \text{in}$ 或 $7.00\times39.37\ \text{in/m}=276\ \text{in}$

1.86 分别用(a)千克和(b)克表示 66 lb 硫的质量;(c)以磅表示 3.4kg 铜的质量。

解答 (a) $66\ \text{lb}=66\ \text{lb}\times0.454\ \text{kg/lb}=30\ \text{kg}$ 或 $66\ \text{lb}=\frac{66\ \text{lb}}{2.2\ \text{lb/kg}}=30\ \text{kg}$

(b) $30\text{kg}=30\,000\ \text{g}$ 或 $66\ \text{lb}=66\ \text{lb}\times454\text{g/lb}=30\,000\ \text{g}$

(c) $3.4\ \text{kg}=3.4\ \text{kg}\times2.2\ \text{lb/kg}=7.5\ \text{lb}$

1.87 一个网球以每小时 90.0 英里的速度运动,将速度换算成米每秒。

解答 $95.0\ \text{mi/h}=\left(95.0\ \frac{\text{mi}}{\text{h}}\right)\left(1.609\times10^3\ \frac{\text{m}}{\text{mi}}\right)\left(\frac{1\text{h}}{3.60\times10^3\text{s}}\right)=42.5\ \text{m/s}$

米与英里间的换算因子见 1.17 题。

1.88 计算下列数值:(a) 10in 等于多少毫米?(b) 5.00m 等于多少英尺?(c) 4ft 3in 等于多少厘米?

解答 (a) $(10.0\ \text{in})\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{\text{in}}\right)\left(\frac{10\text{mm}}{\text{cm}}\right)=254\ \text{mm}$

(b) $(5.00\ \text{m})\left(\frac{100\ \text{cm}}{\text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right)=16.4\ \text{ft}$

(c) $4\ \text{ft}\ 3\ \text{in}=(4\ \text{ft})\left(\frac{12\ \text{in}}{\text{ft}}\right)+(3\ \text{in})=51\ \text{in}$ 　 $(51\ \text{in})\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{\text{in}}\right)=130\ \text{cm}$

1.89 用毫克、千克和磅表示 32.0g 氧气的质量。

解答 $(32.0\ \text{g})\left(\frac{10^3\ \text{mg}}{\text{g}}\right)=32\,000\text{mg}$ 　 $(32.0\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{kg}}{10^3\ \text{g}}\right)=0.032\,0\ \text{kg}$

$(32.0\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{lb}}{454\ \text{g}}\right)=0.070\,5\ \text{lb}$

1.90 5.00 lb 硫酸铜为多少克? 4.00kg 水银是多少磅? 1lb 2oz 糖等于多少毫克?

解答 $(5.00\ \text{lb})\left(\frac{454\ \text{g}}{\text{lb}}\right)=2\,270\ \text{g}$ 　 $(4.00\ \text{kg})\left(\frac{2.202\ \text{lb}}{\text{kg}}\right)=8.81\ \text{lb}$

$(1.125\ \text{lb})\left(\frac{454\ \text{g}}{\text{lb}}\right)\left(\frac{10^3\ \text{mg}}{\text{g}}\right)=5.1\times10^5\ \text{mg}$

1.91 将 500 lb 煤的质量换算成:(a) 千克 (b) 吨 (c) 美制吨(1 美制吨=2 000 lb)

解答 (a) $(500\ \text{lb})\left(\frac{454\ \text{g}}{\text{lb}}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}}{10^3\ \text{g}}\right)=227\ \text{kg}$ 　 (b) $(227\ \text{kg})\left(\frac{1\ \text{t}}{10^3\ \text{kg}}\right)=0.227\ \text{t}$

(c) $(500\ \text{lb})\left(\frac{1\ \text{ton(US)}}{2\,000\ \text{lb}}\right)=0.250\ \text{ton(US)}$

1.92 1 平方米等于多少平方英寸?

解答 $1\ \text{m}=\frac{100\ \text{cm}}{2.54\ \text{cm/in}}=39.37\ \text{in}$ 　 $1\ \text{m}^2=(1\ \text{m})^2=(39.37\ \text{in})^2=1\,550\ \text{in}^2$

1.93 一块 10in×6.0in×2.0in 的木块,重 3lb 10oz,它的密度是多少千克每立方米?

解答 $V=(10\ \text{in})(6.0\ \text{in})(2.0\ \text{in})=120\ \text{in}^3=(120\ \text{in}^3)\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{\text{in}}\right)^3=1\,966\ \text{cm}^3$

$m=(58\ \text{oz})\left(\frac{28.35\ \text{g}}{\text{oz}}\right)=1\,644\ \text{g}$ 故 $d=\frac{1\,644\ \text{g}}{1\,966\ \text{cm}^3}=0.84\ \text{g/cm}^3=840\ \text{kg/m}^3$

1.94 一根质地均匀的钢棒长 16.0in,质量为 6lb 4oz,计算出钢棒单位长度的质量,用克每厘米表示。

解答 $16.0\ \text{in}=(16.0\ \text{in})(2.54\ \text{cm/in})=40.6\ \text{cm}$ 　 $6.25\ \text{lb}=(6.25\ \text{lb})(454\ \text{g/lb})=2\,840\ \text{g}$

$\frac{2\,840\ \text{g}}{40.6\ \text{cm}}=69.9\ \text{g/cm}$

1.95 一个大气压等于 101.3kPa,等于多少磅力每平方英寸? 1 磅力=4.448N,1Pa=1N/m²。

解答 $1\text{atm}=101.3\ \text{kPa}=(101.3\times10^3\text{N/m}^2)\left(\frac{1\ \text{lbf}}{4.448\ \text{N}}\right)\left(\frac{2.540\times10^{-2}\ \text{M}}{1\ \text{in}}\right)^2=14.69\ \text{lbf/in}^2$

注:米与英寸间的换算因子等于平方米与平方英寸间换算因子开平方。

1.96 纽约市790万人口人均日消费173 gal水,每年需要在水中加入多少吨氟化钠(含45%的氟)才能使水中达到含百万分之一(质量)氟的健齿剂量? 1 gal水室温状态下重8.34 lb(质量为8.34 lb)。

解答 每年所需水的质量(吨)为

$$[(7.9\times10^6)\times173\times365]\left(\frac{\text{gal 水}}{\text{年}}\right)\left(\frac{8.34\ \text{lb 水}}{1\ \text{gal 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{t}}{2\,000\ \text{lb}}\right)=2.08\times10^9\ \frac{\text{t 水}}{\text{年}}$$

所以每年用的氟化钠为

$$\left(2.08\times10^9\ \frac{\text{t 水}}{\text{年}}\right)\left(\frac{1\ \text{t 氟}}{10^6\ \text{t 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{t 氟化钠}}{0.45\ \text{t 氟}}\right)=4.6\times10^3\ \frac{\text{t 氟化钠}}{\text{年}}$$

1.97 铸铁的密度为7 200 kg/m^3,用磅每立方英尺表示。

解答 $\text{密度}=\left(7\,200\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{1\ \text{lb}}{0.454\ \text{kg}}\right)\left(\frac{0.3048\ \text{m}}{1\ \text{ft}}\right)^3=449\ \text{lb/ft}^3$

两者换算因子见1.17题。

1.98 一个圆盘状合金铸件质量为50.0 g,圆盘厚0.250 in,直径1.380 in,问合金的密度是多少克每立方厘米?

解答 $\text{圆柱的体积}=\frac{\pi d^2h}{4}\left[\frac{\pi(1.380)^2(0.250)}{4}\text{in}^3\right]\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{in}}\right)^3=6.13\ \text{cm}^3$

$\text{合金的密度}=\frac{\text{质量}}{\text{体积}}=\frac{50.0\ \text{g}}{6.13\ \text{cm}^3}=8.15\text{g/cm}^3$

1.99 锌的密度为455 lb/ft^3,求9.00 cm^{3}锌的质量。

解答 首先将密度以每立方厘米多少克表示:

$\left(455\ \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}\right)\left(\frac{1\ \text{ft}}{30.48\ \text{cm}}\right)^3\left(\frac{454\ \text{g}}{\text{lb}}\right)=7.29\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

因为1cm^{3}锌重7.29g,所以9cm^{3}锌重9.00×7.29=65.6 g。

1.100 将22.4 L分别换算成立方厘米,立方米,立方英尺。

解答 $(22.4\ \text{L})\left(\frac{10^3\ \text{cm}^3}{\text{L}}\right)=2.24\times10^4\text{cm}^3$ $(22.4\ \text{L})\left(\frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}}\right)=2.24\times10^{-2}\ \text{m}^3$

$$(2.24\times10^4\ \text{cm}^3)\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)^3\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right)^3=0.791\ \text{ft}^3$$

注:换算系数三次方时,里面每一个数与单位都要三次方。

1.101 计算:(a) 1 in^{3}等于多少立方厘米? (b) 1 L等于多少立方英寸? (c) 1 m^{3}等于多少立方英尺?

解答 (a) $(1.00\text{in}^3)\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{in}}\right)^3=16.4\text{cm}^3$

(b) $(1.00\text{L})\left(\frac{1\,000\ \text{cm}^3}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)^3=61.0\ \text{in}^3$

(c) $(1.00\text{m}^3)\left(\frac{100\ \text{cm}^3}{\text{in}}\right)^3\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)^3\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right)^3=35.3\ \text{ft}^3$

1.102 铂晶体中,沿着一条线紧密排列的相邻两个原子中心间距为2.8Å,那么沿着一条线在1.0 in内能紧密排列多少个原子?

解答 $(1.0\ \text{in})\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{in}}\right)\left(\frac{10^8\ \text{Å}}{\text{cm}}\right)\left[\frac{1\text{个原子}}{2.8\ \text{Å}}\right]=9.1\times10^7\text{个原子/in}$

1.103 在4℃水的密度为1.000kg/L。计算等温下用磅每立方英尺表示的水的密度。

解答 $\left(\frac{1\,000\ \text{g}}{1\,000\ \text{cm}^3}\right)\left(\frac{1\ \text{lb}}{454\ \text{g}}\right)\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{1\text{in}}\right)^3\left(\frac{12\ \text{in}}{\text{ft}}\right)^3=62.4\ \text{lb/ft}^3$

1.104 短跑运动员用10.1s跑完100m,试问其平均速度(英里每小时)为多少?

解答 $\left(\frac{100\ \text{m}}{10.1\ \text{s}}\right)\left(\frac{10^2\ \text{m}}{\text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right)\left(\frac{1\ \text{mi}}{5\,280\ \text{ft}}\right)\left(\frac{3\,600\text{s}}{\text{h}}\right)=22.1\ \text{mi/h}$

1.105 硅胶用于防止海船货物免于受潮,其表面积为6.0×10^{5}m^2/kg。用平方英尺每克表示,此表面积为多少?

解答　$\left(\frac{6.0\times10^{5}\ m^{2}}{kg}\right)\left(\frac{1\ ft}{0.3048\ m}\right)^{2}\left(\frac{1\ kg}{10^{3}\ g}\right)=6.5\times10^{3}\ ft^{2}/g$

1.106　由地球旋转周期决定的每天的长短以每世纪 0.0010 s 的速度增加，试以十亿分之一来表示该变化为多少？

解答　$\left(\frac{0.0010\ s}{100\ a}\right)\left(\frac{1\ a}{365\ d}\right)\left(\frac{1\ d}{24\ h}\right)\left(\frac{1\ h}{3600\ s}\right)=3.2\times10^{-13}=\frac{3.2\times10^{-4}\ s}{10^{9}\ s}=3.2\times10^{-4}\times10^{-9}$

1.107　求 20.0 ft^3 的铝的质量为多少(密度为 2.70g/cm^3)？

解答　$(20.0\ ft^{3})\left(\frac{12\times2.54\ cm}{ft}\right)^{3}\left(\frac{2.70\ g}{cm^{3}}\right)=1.53\times10^{6}\ g=1.53\times10^{3}\ kg$

1.108　每 100 ft^3 空气重 8 lb，求以下列单位表示的密度。(a)克每平方英尺　(b)克每升　(c)千克每立方米

解答　(a) $\left(\frac{8\ lb}{100\ ft^{3}}\right)\left(\frac{454\ g}{lb}\right)=36\ g/ft^{3}$　(b) $\left(\frac{36\ g}{ft^{3}}\right)\left(\frac{1\ ft}{12\times2.54\ cm}\right)^{3}\left(\frac{10^{3}\ cm^{3}}{L}\right)=1.3\ g/L$

(c) $\left(\frac{1.3\ g}{L}\right)\left(\frac{10^{3}\ L}{m^{3}}\right)\left(\frac{1\ kg}{10^{3}\ g}\right)=1.3\ kg/m^{3}$

1.109　电解锡盘过程镀上了百万分之三十英寸厚的涂层。1kg 密度为 7300kg/m^3 的锡能镀上多少平方米？

解答　$V=(1.00\ kg)\left(\frac{1\ m^{3}}{7300\ kg}\right)=1.37\times10^{4}\ m^{3}$

$$t=(30\times10^{-6}\ in)\left(\frac{0.0254\ m}{in}\right)=7.62\times10^{-7}\ m$$

$$A=\frac{V}{t}=\frac{1.37\times10^{-4}\ m^{3}}{7.62\times10^{-7}\ m}=180\ m^{2}$$

1.110　有一种含 2.5%硫的煤 10 t 和另两种含硫分别为 0.80%和 1.10%的煤。多少吨后两者可与 10t 含硫 2.5%的煤混合得到 20 t 含硫 1.7%的煤。

解答　设 x=0.80% S 的煤质量，则 10.0$-x$=1.10% S 的煤质量。

硫的质量 =(0.25 t)+ 0.0080x + 0.0110(10.0 − x) = 0.34t

解得：x = 6.7 t 0.80% S煤　　10.0$-x$ = 3.3 t 1.10% S煤

1.111　通常配制阳离子沥青乳状液需要 0.5%牛脂胺乳化剂和 70%沥青；其余为水和水溶性组分。每磅乳化剂可乳化多少沥青？

解答　以 100 lb 乳状液为基准，$\frac{70.0\ \text{lb 沥青}}{0.50\ \text{lb 乳化剂}}=\frac{140\ \text{lb 沥青}}{\text{lb 乳化剂}}$

1.112　两种未混合的锰矿分别含锰 40%和 20%。现需要含锰 35%的 100 lb 混合矿，各需要多少上面两种矿？

解答　x=含锰 40% 的矿量，100 lb$-x$= 含锰 25% 的矿量

含锰 40%的矿中锰的质量 + 含锰 25% 的矿中锰的质量 = 混合矿中总锰量

(0.40)x=(0.25)(100 lb$-x$)=(0.35)(100 lb)

解得，x= 67 lb 含锰 40%的矿，100 lb$-x$=33 lb 含锰 25%的矿

1.113　一可熔合金由 10.6 lb 铋，6.40 lb 铅和 3.00 lb 锡一起熔融制得。试问：(a)合金的百分组成为多少？(b)组成 70.0g 合金各需要多少金属？(c)4.2 lb 锡可制得多少合金？

解答　(a) (10.6 lb)+(6.40 lb)+(3.00 lb)=20.0 lb 总量

Bi 的百分含量$=\frac{10.6\ \text{lb Bi}}{20.0\ \text{lb 总量}}\times100\%=53.0\%$ Bi

Pb 的百分含量$=\frac{6.40\ \text{lb Pb}}{20.0\ \text{lb 总量}}\times100\%=32.0\%$ Pb

Sn 的百分含量=100.0%−53.0%−32.0%=15.0% Sn

(b) (70.0 g 总量)$\frac{53.0\ \text{g Bi}}{100\ \text{g 总量}}$=37.1 g Bi　　(70.0 g 总量)$\frac{32.0\ \text{g Pb}}{100\ \text{g 总量}}$=22.4 g Pb

(70.0 g)−(37.1 g)−(22.4g)=10.5 g Sn

(c) (4.2 lb Sn)$\frac{100\ \text{g 总量}}{15.0\ \text{g Sn}}$=28 lb

1.114 经电子显微镜观察蓝色彩蝶的翅膀每距 0.15μm 有一道条纹。(a)将此距离用百万分之一英寸表示为多少？(b)此距离与波长为 4 500 Å 的蓝光相比怎样？

解答 (a) $(0.15\ \mu m)\left(\frac{100\ cm}{10^6\ \mu m}\right)\left(\frac{1\ in}{2.54\ cm}\right)=5.9\times10^{-6}\ in$

(b) $(4500Å)\left[\frac{1\ m}{10^{10}\ Å}\right]=4.5\times10^{-7}\ m=0.45\times10^{-6}\ m=0.45\mu m$

$\frac{0.15\ \mu m}{0.45\ \mu m}=\frac{1}{3}$(波长的$\frac{1}{3}$)

1.115 肥皂泡膜最薄的地方(双分子)厚度为 60Å，试问：(a)此厚度有多少英寸？(b)此厚度与波长为 0.5890μm 的钠光相比如何？

解答 (a) $(60\ Å)\left[\frac{1\ cm}{10^8\ Å}\right]\left(\frac{1\ in}{2.54\ cm}\right)=2.4\times10^{-7}\ in$

(b) $(0.5890\mu m)\left(\frac{10^{10}\ Å}{10^6\mu m}\right)=5\ 890\ Å$ $\frac{60\ Å}{5890\ Å}\approx\frac{1}{100}$(大约为波长的$\frac{1}{100}$)

1.116 普通人每天需要 2.00μg 核黄素(维生素 B_2)。如果核黄素的惟一来源是奶酪，且每克奶酪含 5.5μg 核黄素，每天一个人需要吃多少奶酪？

解答 $(2.00\ mg\ B_2)\left(\frac{10^3\mu g}{mg}\right)\left(\frac{1\ g\ 奶酪}{5.5\ \mu g}\right)\left(\frac{1\ lb}{454\ g}\right)=0.80\ lb$ 奶酪

1.117 海水中溴的平均含量为百万分之六十五。设回收率为 100%，需要多少立方米海水以制取 1.0 lb 溴？设海水的密度为 $1.0\times10^3 kg/m^3$。

解答 $(1.0\ lb\ Br)\left(\frac{454\ g}{lb}\right)\left(\frac{10^6 g\ 水}{65\ g\ Br}\right)\left(\frac{1\ m^3\ 水}{10^6\ g\ 水}\right)=7.0m^3$

1.6 温标

1.118 将(a) 40℃和(b) −5℃ 转化为开尔文温度。

解答 (a) $T=(40+273)K=313\ K$ (b) $T=(-5+273)\ K=268\ K$

1.119 将 (a) 220 K 和 (b) 498 K 换算成摄氏度。

解答 (a) $t=(220-273)$ ℃$=-53$℃ (b) $t=(498-273)$℃$=225$℃

1.120 (a) 将 10℃、20℃换算成热力学温度；(b) 用两种温标分别计算两个温度间的差值，用摄氏温标和热力学温标计算两个温度间的差值有何关系？

解答 (a) 283K 和 293K (b) (20℃)−(10℃)=10℃，(293K)−(283K)=10K，用摄氏温标和热力学温标表示两个温度间的差值相等。

1.121 干冰的温度(正常气压下的升华温度)是−109℉，比乙烷(罐装液化气的成分之一)的沸点−88℃高还是低？

解答 $\frac{5}{9}(-109°F-32°)=-78.3$℃(更高)

1.122 Gabriel Fahrenheit 在 1714 年曾指出他的温标的零点是盐与冰混合物能达到的最低温度，而他的温标的 100 度是大家都知道的动物正常体温。将这两个“极端值”用摄氏温度表示出来。

解答 $\frac{5}{9}(0°F-32°)=-17.8$℃ $\frac{5}{9}(100°F-32°)=37.8$℃

1.123 将 300K，760K，180K 换算成摄氏度。

解答 300 K−273°=27℃ 760 K−273°=487℃ 180 K−273°=−93℃

1.124 将 8K，273K 换算成华氏温度。

解答 8 K−273°=−265℃ $\frac{5}{9}(-265℃)+32=-445$℉

273 K−273°=0℃ $\frac{5}{9}(0℃)+32=-32$℉

1.125 将 14 ℉换算成摄氏度与热力学温度。

解答 $\frac{5}{9}(14°\text{F}-32°)=-10℃=263\ \text{K}$

1.126 多少度时，摄氏度与华氏温度值相等？

解答 $x=\frac{5}{9}(x-32)$ $x=-40℃=-40°\text{F}$

1.127 据报道，一种水中稳定的电弧可达到 25 600℉，在热力学温标下，与氧乙炔焰 3 500℃的比值是多少？

解答 $\frac{5}{9}(25\,600°\text{F}-32°)=(14\,204℃)+273=14\,477\ \text{K}$ $3\,500℃+273=3\,773\ \text{K}$

$$比值=\frac{14\,477\text{K}}{3\,773\text{K}}=3.84$$

1.128 构造一个温度标度，使水的冰点为 100 度，沸点为 400 度，相应的温度间距是摄氏度的常数倍，在此温标上，(a) 绝对零度是多少度？(b) 硫的沸点 444.6℃是多少度？

解答 (a) $3\,(-273℃)+100°=-719°$ (b) $3\,(444.6℃)+100°=1434°$

1.129 (a)将 68℉换算成℃，5℉换算成℃，176℉换算成℃；(b) 将 30℃换算成℉，5℃换算成℉，−20℃换算成℉。

解答 (a) $\frac{5}{9}(68°\text{F}-32°)=20℃$ $\frac{5}{9}(5°\text{F}-32°)=-15℃$ $\frac{5}{9}(176°\text{F}-32°)=80℃$

(b) $\frac{9}{5}(30℃)+32°=86°\text{F}$ $\frac{9}{5}(5℃)+32°=41°\text{F}$ $\frac{9}{5}(-20℃)+32°=-4°\text{F}$

1.130 换算下列温度：−195.5℃换算成℉，−430℉换算成℃，1 750℃换算成℉。

解答 $\frac{9}{5}(-195.5℃)+32°=-319.9°\text{F}$ $\frac{5}{9}(-430°\text{F}-32°)=-256.7℃$

$\frac{9}{5}(1\,705℃)+32°=3\,101°\text{F}$

1.131 实验过程中，实验室温度升高了 0.800℃，将温度的升高值用华氏温度表示。

解答 温度间隔的转换不同于温度读数，对于间隔，100℃=180℉，或 5℃=9℉，因此

$$0.800℃=(0.800℃)\left(\frac{9°\text{F}}{5℃}\right)=1.44°\text{F}$$

1.132 在 1 atm 下，水银的 (a) 沸点为 675℉，(b) 凝固点为−38.0℉，将它们用摄氏温度表示。

解答 (a) $t=\frac{5}{9}(675-32)℃=\frac{5}{9}(643)℃=357℃$

(b) $t=\frac{5}{9}(-38.0-32.0)℃=\frac{5}{9}(-70.0)℃=-38.9℃$

1.133 在 1 atm 下，乙醇的 (a) 沸点为 78.5℃；(b) 冰点为−117℃，将它们换算成华氏温度。

解答 (a) $t=\left[\frac{9}{5}(78.5)+32\right]°\text{F}=173°\text{F}$

(b) $t=\left[\frac{9}{5}(-117)+32\right]°\text{F}=(-211+32)°\text{F}=-179°\text{F}$

第2章 物质结构

2.1 元素、化合物、混合物

2.1 给下列术语下定义：

(a)元素 (b)分子 (c)多原子离子 (d)电解质 (e)质量数 (f)单原子分子

解答 (a) 元素是构成宇宙的约一百个要素之一，由一种元素构成的纯样品不能通过物理或化学方法分解为更简单的物质。

(b) 分子指由一个或多个原子通过一个或多个共价键结合而成的不带电集合体。例如 CH_4、CO_2 和 H_2。

(c) 多原子离子指由两个或多个通过共价键结合的集合体，与质子相比，多原子离子带有电荷，要么缺电子，要么多电子。因此，它带有电荷。例如：CO_3^{2-} 和 NH_4^+。

(d) 电解质是在熔融或溶解状态时能够导电的物质。

(e) 同位素的质量数指它的质子数和中子数之和。最为常见的碳同位数的质量数为 12，即 6 个质子和 6 个中子的加和。

(f) 单原子分子指与任何原子都不成键的不带电原子。稀有气体 He，Ne 等都是单原子分子。

2.2 写出元素符号：(a)钠 (b) 磷 (c) 银 (d) 碘 (e) 锰 (f) 铅

解答 (a) Na (b) P (c) Ag (d) I (e) Mn (f) Pb

2.3 写出元素符号：(a)铅 (b) 金 (c) 锡 (d) 碘

解答 (a) Pb (b) Au (c) Sn (d) I

2.4 命名：(a) K (b) Co (c) Ag (d) Cs

解答 (a) 钾 (b) 钴 (c) 银 (d) 铯

2.5 命名：(a) H (b) Mg (c) Ne (d) Se (e) N (f) K

解答 (a) 氢 (b) 镁 (c) 氖 (d) 硒 (e) 氮 (f) 钾

2.6 写出元素符号：(a) 铁 (b) 钙 (c) 钴 (d) 溴 (e) 磷 (f) 氯

解答 (a) Fe (b) Ca (c) Co (d) Br (e) P (f) Cl

2.7 (a) 列出元素符号第一个字母与元素英文名称第一个字母不相同的元素；(b) 写出铜的元素符号；(c) 写出(a)(b)所列元素在周期表中的族数。

解答 (a) Ag 银，Au 金，Fe 铁，Hg 汞，K 钾，Na 钠，Pb 铅，Sb 锑，Sn 锡，W 钨

(b) Cu

(c) Ag ⅠB, Au ⅠB, Fe ⅧB, Hg ⅡB, K ⅠA, Na ⅠA, Pb ⅣA, Sb ⅤA, Sn ⅣA, W ⅥB, Cu ⅠB

2.8 根据周期表，进行填空：

	符号	原子量[1]
氟	____	____
镁	____	____
钙	____	____

解答

	符号	原子量
氟	F	19.0
镁	Mg	24.3
钙	Ca	40.1

1) 根据新的国家标准，应称为“相对原子质量”。同样，“分子量”也应称为“相对分子质量”。为了保持原书风格，中文译本仍保留“原子量”和“分子量”的称谓。—— 译者注

2.9 写出下表中元素符号以及原子量。原子量保留三位有效数字。

	元素符号	原子量		元素符号	原子量
氢	___	___	铯	___	___
锂	___	___	氟	___	___
钠	___	___	氯	___	___
钾	___	___	溴	___	___
铷	___	___	碘	___	___

解答

	元素符号	原子量		元素符号	原子量
氢	H	1.01	铯	Cs	133
锂	Li	6.94	氟	F	19.0
钠	Na	23.0	氯	Cl	35.5
钾	K	39.1	溴	Br	79.9
铷	Rb	85.5	碘	I	127

2.10 铁和硫的结合物在过量的 CS_2 中部分可溶。这种结合物可描述为 ________

解答 不同的结合物具有不同的性质，它必然是混合物。

2.11 金属锌溶于盐酸水溶液；固体氯化钠溶于水；固体蔗糖，即常见的食用糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)，溶解于水。怎样证明只有后两者才是溶解而前者是发生了化学反应?

解答 (1)蒸干后两种溶液将分别重新得到氯化钠和蔗糖，而蒸干第一种溶液后却得不到金属锌。(2)从溶液一回收得到 $ZnCl_2$，溶液二回收得到 NaCl，溶液三回收得到蔗糖。

2.12 列出可用于区分下列各对物质的若干性质：

(a)钢和铝　(b)水和氯化钠溶液　(c)水和马达油　(d) FeS 和硫铁混合物

解答 (a)密度，磁性，光泽，易腐蚀性　(b)密度，气味，沸点　(c)黏度，密度，挥发性，摩擦性能　(d)密度，元素被磁铁分离的能力，在二硫化碳中的部分溶解性，外观。

2.13 一种均相物质熔点为 94.6℃，10 g 该物质置于 20 mL 水中，只有 2 g 溶解。设计两个实验来鉴定该物质是混合物还是纯物质。

解答 方法一，再准备一份 20mL 水，将多于 10g 的该物质加入其中，看看是否能溶更多的该物质，即第一份溶液是否饱和。

方法二，溶解的物质和未溶解的物质熔点是否相同。

2.14 加热 10g A，有 4.4g B 逸出，剩下 5.6g E。1.2 g C 和 3.2g D 化合同样可以得到等量 B。E 可被电解，熔化后剩下 4.0g F 和 1.6g G，F 和 G 都不能用普通的化学方法分解。E 和水化合，每克 E 得到 1.3g J，E 和 1.5 倍水化合得到均相物质 L。判定以上各物质是单质，化合物还是混合物。

解答 A 和 E 可分解，B 可由 C 和 D 化合而成。因此 A，B，E 是化合物或混合物，很可能是前者。F 和 G 是元素，不能分解。J 可能是 E 的氢化物或氧化物或两者兼有。L 可能是溶液(或由组成 J 的同种元素组成的第二种化合物)。

2.15 10g 样品 A 放于水中，4gB 溶解，剩下物质 C，C 再次放于另外的水中，没有任何变化。B 具有明显的熔点，熔融后电解出 1.5g D 和 2.5g E，D、E 均不能再次分解。C 在空气中加热完全反应得到 22g 气体 F，物质 F 冷却到 −100℃发生固化，加热到 − 78℃升华。判定以上各物质是单质，化合物还是混合物。

解答 A 部分而不是全部溶于水中，因此 A 为混合物。B 在电解时分解，因此 B 不是单质，B 具有明显的熔点说明 B 是化合物。D、E 是单质，因为它们不能再次分解。F 比 C 有更大的质量，因此它必定是一些元素组成的化合物，明显的升华温度说明 F 可能是一种化合物，很可能是一种由化合物 C

和空气中元素生成的化合物。因为C产生的是化合物F而不是混合物,所以C可能是纯净物——单质或化合物——没有足够的信息进行区分。

2.16 从元素的构成来讲,氧气是双原子分子,查阅参考书如物理化学手册,从元素的构成来讲,哪些非金属是单原子分子?

解 只有稀有气体以单原子分子形式存在。

2.2 元素原子结构

表 2.1 核素质量

^{1}H	1.00783u	^{12}C	12.00000u	^{17}O	16.9991u	^{35}Cl	34.9689u
^{2}H	2.01410	^{13}C	13.00335	^{18}O	17.9992	^{37}Cl	36.9659
^{3}H	3.01605	^{14}C	14.00324	^{18}F	18.00094	^{36}Ar	35.9676
^{4}He	4.00260	^{16}C	16.01470	^{18}Ne	18.00571	^{38}Ar	37.9627
^{6}He	6.01889	^{14}N	14.00307	^{28}Si	27.9769	^{40}Ar	39.9624
^{6}Li	6.01512	^{15}N	15.0001	^{29}Si	28.9765	^{87}Rb	86.9092
^{7}Li	7.01600	^{16}N	16.00610	^{30}Si	29.9738		
^{7}Be	7.01693	^{16}O	15.9949	^{32}S	31.97207		

2.17 (a)钠离子的电荷数是多少?(b)钠原子核的电荷数是多少?(c)钠原子的电荷数是多少?

解 (a)1+ (b)11+ (c)0

注意:仔细阅读问题非常重要,用词略微不同,整个问题就可能完全不同。

2.18 (a)钠的原子序数是多少?(b)钠原子核中质子数是多少?(c)钠原子的质子数是多少?

解 答案均为11。这些看上去不同的问题实际上是同一问题的不同表达。

2.19 (a)离子$^{39}_{19}K^{+}$中有多少电子,多少质子,多少中子?(b)哪一种粒子——电子、质子、中子的质量最小?

解 (a)18个电子,19个质子,20个中子 (b)电子

2.20 一原子的净电荷为−1,它有18个电子和20个中子,写出:(a)它的同位素符号 (b)原子数 (c)质量数 (d) 核电荷数 (e) 质子数

解 (a) $^{37}_{17}Cl^{-}$ (b) 17 (c) 37 (d) 17+ (e) 17

2.21 下面哪项是同位素。

Ⅰ 具有不同电子数的元素原子

Ⅱ 具有不同中子数的元素原子

Ⅲ $^{40}_{19}K$ 和 $^{40}_{20}Ca$

Ⅳ $^{90}_{38}Sr$ 和 $^{88}_{38}Sr$

解 Ⅱ和Ⅳ是同位素。

2.22 $^{40}_{19}K^{+}$的电子数是多少?

解 18;正电荷是指失去的电子数。

2.23 (a)$^{80}_{35}Br^{-}$和(b) $^{79}_{34}Se$中,质子数,电子数,中子数各为多少?

解

	质子数	中子数	电子数
(a)	35	45	36
(b)	34	45	34

2.24 完成下表：

符号	原子序数	质量数	质子数	电子数	中子数	净电荷
$^{90}Sr^{2+}$						
	11			10	12	
		82	35			1−

解答

符号	原子序数	质量数	质子数	电子数	中子数	净电荷
$^{90}Sr^{2+}$	38	90	38	36	52	2+
$^{23}Na^{+}$	11	23	11	10	12	1+
$^{82}Br^{-}$	35	82	35	36	47	1−

2.25 完成下表：

符号	原子序数	质量数	质子数	中子数	电子数	电荷
^{15}N						
	19			20		1+
			1	2	0	

解答

符号	原子序数	质量数	质子数	中子数	电子数	电荷
^{15}N	7	15	7	8	7	0
$^{39}K^{+}$	19	39	19	20	18	1+
$^{3}H^{+}$	1	3	1	2	0	1+

2.26 (a)$^{23}Na^{+}$；(b)具有 2 个电子，3 个质子，4 个中子的粒子；(c) $Z=92$，具有 88 个电子和 146 个中子的粒子。列表说明(a) (b) (c)的符号，原子序数 Z，质量数 A，质子数，中子数和电子数。

解答

		Z	A	质子数	中子数	电子数
(a)	$^{23}Na^{+}$	11	23	11	12	10
(b)	$^{7}Li^{+}$	3	7	3	4	2
(c)	$^{238}U^{4+}$	92	238	92	146	88

2.27 完成下表：

元素的同位素	Z	质子数	中子数	A
^{13}C				
	17		18	
		26		56
			2	3
	52			128
		50	70	

解答

元素的同位素	Z	质子数	中子数	A
$^{13}_{6}C$	6	6	7	13
$^{35}_{17}Cl$	17	17	18	35
$^{56}_{26}Te$	26	26	30	56
$^{3}_{1}H$	1	1	2	3
$^{128}_{52}Te$	52	52	76	128
$^{120}_{50}Sn$	50	50	70	120

2.28 列出下列原子的质子数，中子数和电子数：(a) ^{235}U (b) ^{90}Sr (c) D (d) ^{34}S

解

	质子数	中子数	电子数
(a)	92	143	92
(b)	38	52	38
(c)	1	1	1
(d)	16	18	16

2.29 自然界中的碳由98.89%质量为12.0000u和1.11%质量为13.00335u的原子混合而成。计算碳的原子量。

解 原子量=(12.0000u×0.9889)+(13.00335u×0.0111)= 12.011u

2.30 完成下表，每一种元素在自然界中只有两种同位素。

	同位素A			同位素B			原子量/u
	同位素	百分含量	质量/u	同位素	百分含量	质量/u	
(a)	^{191}Ir	37.30	190.9609	^{193}Ir	62.70	192.9633	——
(b)	^{121}Sb	57.25	——	^{123}Sb	42.75	122.9041	121.75
(c)	^{107}Ag	51.82	106.9041	^{109}Ag	48.18	——	107.868
(d)	^{79}Br	——	78.9183	^{81}Br	——	80.9163	79.904
(e)	^{12}C	98.89	——	^{13}C	1.11	——	12.011

解 (a) $(0.3730)(190.9609)+(0.6270)(192.9633) = 192.2u$

(b) 令 $x = {}^{121}Sb$ 质量

$$0.5725x + 0.4275(122.9041) = 121.75 \quad 所以\ x = \frac{121.75-52.54}{0.5725} = 120.9u$$

(c) 令 $x = {}^{109}Ag$ 质量

$$0.5182(106.9041) + 0.4818x = 107.868 \quad 所以\ x = 108.9u$$

(d) 令 $x = {}^{79}Br$ 百分含量

$$x(78.9183) + (1-x)(80.9163) = 79.904 \quad 所以\ x = 0.5067 或 50.67\%$$

(e) 根据原子量的定义，^{12}C 的质量数为12.0000u，所以 $0.9889(12.0000)+0.0111x=12.011$，因此 $x=13.0u$

2.31 氩在自然界中存在三种同位素，丰度分别为：0.34% ^{36}Ar，0.07% ^{38}Ar，99.59% ^{40}Ar，由这些数据计算氩的原子量。

解 同位素原子量数据由表2.1可得。

$$\frac{0.34}{100}(35.9676)+\frac{0.07}{100}(37.9627)+\frac{99.59}{100}(39.9624)=39.95u$$

2.32 自然界中存在的硼由80% ^{11}B(核数为11.01)和20%另一种同位素组成。已知硼的原子量为10.81，那么另一种同位素的核数必为多少？

解 $\frac{80}{100}(11.01)+\frac{20}{100}(x)=10.81$ 所以 $x = 10.0$ (^{10}B为同位素)

2.33 自然界中存在的氯同位素为^{35}Cl和^{37}Cl，氯原子量为35.453，这两种同位素的丰度各为多少？

解 令 $x = {}^{35}Cl$ 的丰度，于是 $(1.00-x) = {}^{37}Cl$ 的丰度

$$x(34.9689) + (1.00-x)(36.9659) = 35.453$$

解得：$x = 0.7576$ ^{35}Cl为75.76%，^{37}Cl为24.24%。

2.34 N的原子量为14.0067，自然界的N中，^{15}N与^{14}N的比例为多少？

解 令 $x = {}^{14}N$的丰度，于是 $(1.000-x) = {}^{15}N$ 的丰度

$$x(14.00307)+(1.000-x)(15.0001)=14.0067$$

$$x=0.9964 \qquad 1.00-x=0.0036$$

$$比率=\frac{0.0036}{0.9964}=0.0036$$

2.35 如果化学原子量以自然界中存在的氧的原子量值 16.0000 为尺度。那么银的原子量应为多少？已知周期表中氧和银的原子量为 15.9994 和 107.868。

解答 由于氧的旧原子量为新原子量的 16.0000/15.9994 倍，银的原子量为

$$(107.868)\left(\frac{16.0000}{15.9994}\right)=107.872$$

2.36 经质谱分析发现，自然界中硅同位素的相对丰度为：92.23% ^{28}Si，4.67% ^{29}Si，3.10% ^{30}Si，由此信息和核素质量计算硅的原子量。

解答 原子量为根据三种核相对丰度得到的平均质量，核素质量由表 2.1 给出。

$$\begin{aligned}原子量 &= (0.9223)(27.977)+(0.0467)(28.976)+(0.0310)(29.974)\\ &= 25.803+1.353+0.929\\ &= 28.085\end{aligned}$$

2.37 自然界中存在两种碳同位素：^{12}C 和 ^{13}C，在原子量为 12.01112 的碳样品中，这两种同位素的丰度分别为多少？

解答 令 x = ^{13}C 的丰度[1)]，于是 $(100-x)$ = ^{12}C 的丰度

$$原子量=12.01112=\frac{(12.00000)(100-x)+(13.0034)x}{100}$$

$$=12.0000+\frac{(13.0034-12.0000)x}{100}=12.0000+(0.010034)x$$

所以

$$x=\frac{12.01112-12.00000}{0.010034}=\frac{0.01112}{0.010034}=1.109\%$$

$$100-x=98.891\%$$

2.38 1961 年以前，使用物理原子量尺度，它是以 ^{16}O 的原子量值 16.0000 为尺度（比较问题 2.35）。在这种旧尺度下，^{12}C 的物理原子量为多少？

解答
$$\frac{旧原子量(^{12}C)}{旧原子量(^{16}O)}=\frac{新原子量(^{12}C)}{新原子量(^{16}O)}=\frac{12.0000}{15.9949}$$

则

$$旧原子量(^{12}C)=(16.0000)\left(\frac{12.0000}{15.9949}\right)=12.0038$$

2.39 ^{90}Sr 的核素质量在旧的物理尺度（$^{16}O=16.0000$）下为 89.936。现有的尺度下 ^{16}O 为 15.9949，试重新计算 ^{90}Sr 的核素质量。

解答
$$(89.936)\left(\frac{15.9949}{16.0000}\right)=89.907$$

2.40 在化学原子量测定中，3.7692 g $SnCl_4$ 中含 Sn 1.7170 g。如果氯的原子量为 35.453，此实验中锡的原子量为多少？

解答
$$\text{Cl 的质量}=(3.7692g)-(1.7170g)=2.0522g$$

$$\text{Cl 的摩尔数}=\frac{2.0522\ g\ Cl}{35.453\ g/mol}=0.057885\ mol$$

$$\text{Sn 的摩尔数}=\frac{1.7170\ g\ Sn}{x}=\frac{1}{4}(0.057885)mol$$

$$x=\frac{4(1.7170)}{0.057885}=118.65\ g/mol$$

2.3 离子键与共价键

2.41 列表比较金属和非金属的各项性质：(a) 单原子离子可能的电荷符号；(b) 同类物质中不同元素相互反应的可能性；(c) 价电子数可能的范围；(d) 单质态中元素导电的能力。

1) ^{13}C 的丰度，以百分数表示。下同。——译者注

解答

	(a)	(b)	(c)	(d)
金属	+	不常见	1~5	全部
非金属	−	常见	3~8	少量

2.42 下列化合物中哪些存在离子键，哪些存在共价键？哪些同时存在离子键和共价键？

(a) PCl_3 (b) $(NH_4)_2S$ (c) $Ba(CN)_2$ (d) NaBr (e) CH_3CH_2OH

解答 (a) 共价键 (b) 离子键和共价键 (c) 离子键和共价键 (d) 离子键 (e) 共价键

铵离子和氰离子，离子中的原子通过共价键相连。

2.43 (a) 列出下列分子式中原子元素符号及个数；(b)列出离子式及个数。

	(a) 原子		(b) 离子	
	元素	个数	离子式	离子个数
$Co(ClO_3)_2$	____	____	____	____
	____	____	____	____
	____	____		
$(NH_4)_2CO_3$	____	____	____	____
	____	____	____	____
	____	____		
	____	____		

解答

	(a) 原子		(b) 离子	
	元素	个数	离子式	离子个数
$Co(ClO_3)_2$	Co	1	Co^{2+}	1
	Cl	2	ClO_3^-	2
	O	6		
$(NH_4)_2CO_3$	N	2	NH_4^+	2
	H	8	CO_3^{2-}	1
	C	1		
	O	3		

2.44 写出符合下列条件的含氯分子式：(a) 只存在离子键；(b) 存在离子键和共价键；(c) 只存在共价键。

解答 每种情况各列一种：(a) NaCl (b) NaClO (c) NCl_3

2.45 写出由下列各对元素组成的化合物的分子式：(a) 碳和氯；(b) 钠和硫；(c) 锂和氮。

解答 (a) CCl_4 (b) Na_2S (c) Li_3N

2.46 下列各对物质相应的化合物的分子式是什么？

(a) Al 和 S (b) PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} (c) ClO_3^- 和 Co^{3+} (d) Na 和 Cl_2

解答 (a) Al_2S_3 (b) $Mg_3(PO_4)_2$ (c) $Co(ClO_3)_3$ (d) NaCl

2.47 写出组成 Na_2Se 的离子。

解答 Na^+ 和 Se^{2-}

2.48 写出下列每对元素所组成的化合物的分子式：(a)铝和硒；(b)镁和氮；(c) 镁和氯。

解答 (a) Al_2Se_3 (b) Mg_3N_2 (c) $MgCl_2$

2.49 写出由下列离子组成的化合物的分子式：

(a) Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} (b) Li^+ 和 SO_3^{2-} (c) Mn^{2+} 和 O^{2-}

(d) Sr 和 S (e) N^{3-} 和 Mg^{2+} (f) Cu^+ 和 O^{2-}

解答　(a) $Ca_3(PO_4)_2$　(b) Li_2SO_3　(c) MnO　(d) SrS　(e) Mg_3N_2　(f) Cu_2O

2.50　纯液体 H_2SO_4 在 10.4℃固化。H_2SO_4 的纯液体和固体都不导电，然而，H_2SO_4 的水溶液导电性良好。固体 Na_2SO_4 不导电，在 884℃熔化，但 Na_2SO_4 水溶液和熔融态 Na_2SO_4 导电性良好。解释纯 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 的性质差异。

解答　纯 H_2SO_4 以共价键结合，而 Na_2SO_4 是 Na^+ 和 SO_4^{2-} 以离子键结合。H_2SO_4 不导电是因为不存在运输电流的电子。固体 Na_2SO_4 不导电是因为离子不能够自由移动。H_2SO_4 溶解后形成水合离子，溶液导电性良好。固体 Na_2SO_4 熔融或溶解后，离子可以自由移动从而导电性良好。

2.51　标出括号中离子的电荷数：

(a) $Na_2(MnO_4)$　(b) $K_4[Fe(CN)_6]$　(c) $NaCd_2(P_3O_{10})$　(d) $Na_2(B_4O_7)$

(e) $Ca_3(CoF_6)_2$　(f) $Mg_3(BO_3)_2$　(g) $(UO_2)Cl_2$　(h) $(SbO)_2SO_4$

解答　(a) (MnO_4)的电荷数必与两个 Na^+ 平衡，即 MnO_4^{2-}（此离子称为锰酸根，与高锰酸根不同）

(b) 括号中的离子，电荷数必与 4 个 K^+ 电荷数平衡，即$[Fe(CN)_6]^{4-}$

(c) (P_3O_{10}) 的电荷数必与一个 Na^+ 和两个 Cd^{2+} 的电荷数平衡，即 $P_3O_{10}^{5-}$

(d) (B_4O_7) 的电荷数必与两个 Na^+ 电荷数平衡，即$(B_4O_7)^{2-}$

(e) 两个(CoF_6)离子电荷数必与 3 个 Ca^{2+} 电荷数平衡，即$(CoF_6)^{3-}$

(f) 两个(BO_3)离子电荷数必与 3 个 Mg^{2+} 电荷数平衡，即$(BO_3)^{3-}$

(g) (UO_2) 的电荷数必与两个 Cl^- 电荷数平衡，即$(UO_2)^{2+}$

(h) 两个(SbO)离子电荷数必与 SO_4^{2-} 电荷数平衡，即$(SbO)^+$

2.52　标出括号中离子的电荷数：(a) $Ca(C_2O_4)$　(b) $Ca(C_2H_3O_2)_2$　(c) $Mg_3(AsO_3)_2$　(d) $(MoO)Cl_3$　(e) $(CrO_2)F_2$　(f) $(PuO_2)Br$　(g) $(PaO)_2S_3$

解答　(a) 2−，与 Ca^+ 离子 2+平衡

(b) 1−，2 个 1−离子平衡 Ca^{2+} 上的电荷

(c) 3−，两个 3−与 3 个 Mg^{2+} 上的 2+平衡

(d) 3+，与 Cl^- 上的 3 个 1−平衡

(e) 2+，与 F^- 的两个 1−平衡

(f) 1+，与 Br^- 的 1−平衡

(g) 3+，两个 3+与 S^{2-} 的三个 2+平衡。

2.53　砷酸钾分子式为 K_3AsO_4。铁氰化钾的分子式为 $K_4Fe(CN)_6$。写出 (a) 砷酸钙　(b) 砷酸亚铁　(c) 铁氰化钡　(d) 铁氰化铝的分子式。

解答　(a) $Ca_3(AsO_4)_2$　(b) $FeAsO_4$　(c) $Ba_2Fe(CN)_6$　(d) $Al_4[Fe(CN)_6]_3$

2.54　焦磷酸钙的分子式为 $Ca_2P_2O_7$，写出焦磷酸钠和焦磷酸铁的分子式。

解答　焦磷酸根离子电荷数必为 4−，与两个 Ca^{2+} 电荷平衡。所以焦磷酸钠和焦磷酸铁的分子式为 $Na_4P_2O_7$ 和 $Fe_4(P_2O_7)_3$。

2.4　点电子结构和八隅体规则

2.55　写出所有可能的八隅体结构式：(a) CH_4O　(b) C_2H_3F

解答　(a) 因为氢的化合价由两个电子饱和，每个氢只能形成一个共价键。所以氢不能同时连接 C 和 O 成桥。与 C 结合的 4 个键只能是 3 个 H 和 1 个 O 与之直接键连。故只有一种结构是可能的，如图 2.1 所示。注：结构中价电子总数 14 由三部分组成：4(C)＋ 6(O)＋ 4(H)

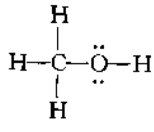


图 2.1

(b) 碳的价电子数为 8，提供每个 C 4 对电子的惟一方式是形成 C=C 键，见图 2.2。读者可以验证没有别的结构存在。

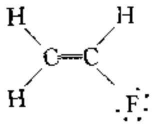
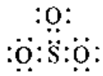
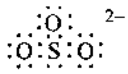
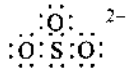
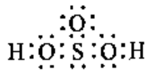


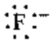
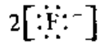
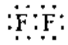
图 2.2

2.56 画出点电子图：(a) SO_3 (b)SO_3^{2-} (c) Na_2SO_3 (d) H_2SO_3 (e) 命名(a)(b)(c) (d)

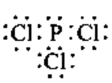
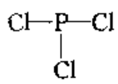
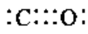
解 (a)  (b)  (c) 2Na⁺ 

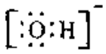
(d) 　(e) 三氧化硫，亚硫酸根，亚硫酸钠，亚硫酸

2.57 画出点电子图：(a) 氟离子 (b) 钙离子 (c) 氟化钙 (d) 氟气

解 (a)  (b) Ca^{2+} (c) Ca^{2+}  (d) 

2.58 写出下列物质的点电子结构和线结构。(a) 三氯化磷，PCl_3 (b) 一氧化碳，CO (c) 氢氧根离子，OH

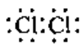
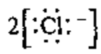
解 (a)   (b)  C≡O

(c)  O—H

在(a)中每个原子都是八电子，是通过单键与每个相邻原子共享一对电子而形成的。(b)中共享三对电子构成三键。(c) 中氢氧根离子带 1 个负电荷，即比氧和氢原子所能提供的多一个电子。氢原子不是八电子，而是与氦结构相似，共享一对电子。

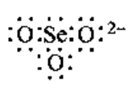
2.59 写出氯分子 Cl_2 和氯化钙 $CaCl_2$ 的点电子图，解释两种物质中氯满足八电子方式的差异。

解 在单质中，两个氯原子形成共价键。在化合物中它们形成氯离子。

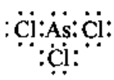
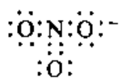
　Ca^{2+} 

2.60 写出 SeO_3^{2-} 的点电子图

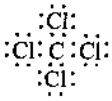
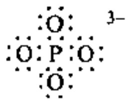
解

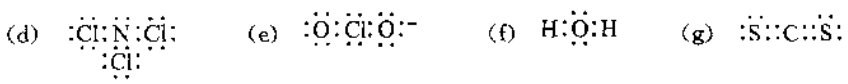


2.61 画出点电子图：(a) $AsCl_3$ (b) NO_3^-

解 (a)  (b) 

2.62 画出点电子图：(a) CCl_4 (b) 单质碘 (c) Li_3PO_4 (d) NCl_3 (e) ClO_2^- (f) H_2O (g) CS_2

解 (a)  (b)  (c) 3Li⁺ 



2.63 画出点电子图：(a) $COCl_2$（中心原子为碳）　(b) NH_4^+

解释



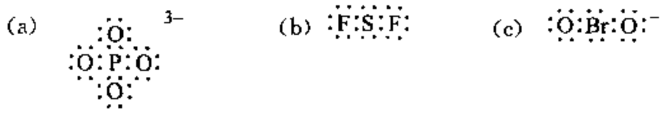
2.64 画出点电子图：(a) CN^-　(b) H_2CO

解释



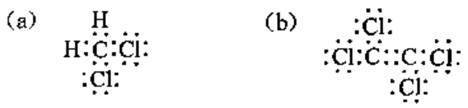
2.65 画出点电子图：(a) PO_4^{3-}　(b) SF_2　(c) BrO_2^-

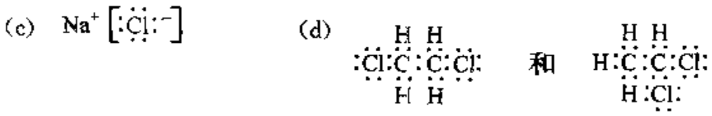
解释



2.66 画出点电子结构：(a) CH_2Cl_2　(b) C_2Cl_4　(c) NaCl　(d) $C_2H_2Cl_2$ 的两种异构体

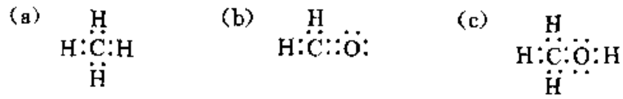
解释

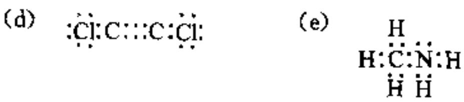




2.67 画出点电子结构：(a) CH_4　(b) CH_2O　(c) CH_4O　(d) C_2Cl_2　(e) CH_5N

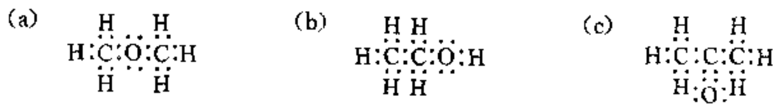
解释

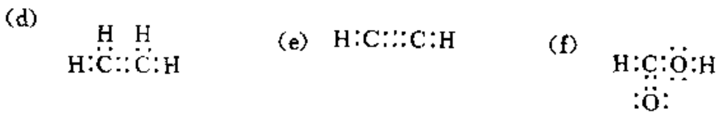




2.68 画出点电子结构：(a) CH_3OCH_3　(b) CH_3CH_2OH　(c) CH_3COCH_3　(d) C_2H_4　(e) C_2H_2　(f) HCO_2H

解释



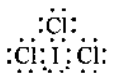
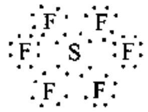


2.69 画出下列物质的点电子图，没有一种遵守八隅体规则：

(a) BF_3　(b) PF_5　(c) ICl_3　(d) SF_6

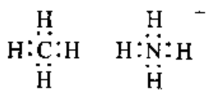
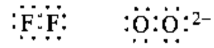
解释

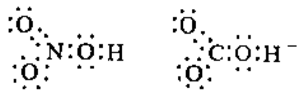
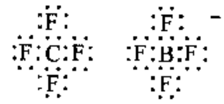


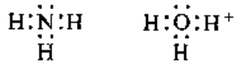
(c) 　　(d) 

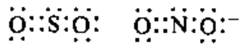
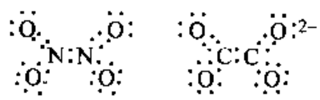
2.70 画出下列分子的点电子图，以及相同结构的一种离子的点电子图，即与分子具有同样的几何构形和同数目的共享电子和未共享电子。

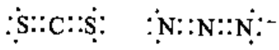
(a) CH_4　(b) F_2　(c) HNO_3　(d) CF_4　(e) He　(f) NH_3　(g) SO_2　(h) N_2O_4　(i) N_2　(j) CS_2

解答 (a) 　　(b) 

(c) 　　(d) 

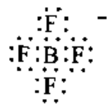
(e) He:　H:$^-$　　(f) 

(g) 　　(h) 

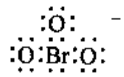
(i) :N:::N:　:C:::N:$^-$　　(j) 

2.71 画出 BF_4^- 的点电子图(Lewis 结构)

解答



2.72 画出点电子图：(a) CN^-　(b) BrO_3^-

解答 (a) :C:::N:$^-$　(b) 

第3章 周期表

3.1 周期律

3.1 举例：(a) 碱金属 (b) 稀有气体 (c) 卤素 (d) 碱土金属

解答 (a) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (b) He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

(c) F, Cl, Br, I, At (d) Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

3.2 非金属性最强的是哪一个？(a) Be (b) B (c) Al (d) Ga (e) Mg

解答 (b) B(硼)，它是上面元素中在周期表中最靠右上角的元素。

3.3 (a)哪些主族元素在化合物中以单原子离子形式存在？(b)根据周期族的规律给出离子所带电荷。

解答 (a) Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅴ，Ⅵ，Ⅶ主族构成单原子离子。

(b) 电荷数分别为：1+，2+，3+，3−，2−，1−。例如 Na^+，Mg^{2+}，Al^{3+}，P^{3-}，S^{2-} 和 Cl^-。

Ⅳ族最重的元素常形成 4+和 2+离子，如 Pb^{4+}，Pb^{2+}。

3.4 从所给词中选择填空：

(a)非金属原子之间的键是_________。	离子键
(b)金属和非金属原子之间的键是_________。	共价键
(c)某些化合物中，形成_________。	离子键和共价键
	既不是离子键也不是共价键

解答 (a) 共价键 (b) 离子键 (c) 离子键和共价键

3.5 周期表中，我们发现，对于主族元素，如果族数为偶数，单原子离子所带电荷数也为偶数；如果族数为奇数，相应离子电荷数也为奇数。对于周期表中的非主族元素也适用吗？列出例外。

解答 不适用。虽然铁的族数为偶数，但 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都存在，例外有：Fe^{3+}，Mn^{2+}，Cr^{3+}，Cu^{2+}。

3.6 写出氟与周期表中第四周期主族元素构成的二元化合物分子式。

解答 KF，CaF_2，GaF_3，GeF_4，AsF_3 或 AsF_5，SeF_2 或 SeF_6，BrF 或 BrF_5，KrF_2

3.7 下列哪一族全是金属：(a) ⅡA (b) ⅢA (c) ⅣA (d) ⅥA (e) ⅦA

解答 (a) ⅡA，碱土金属

3.8 下列元素中哪一个元素的化学性质与硫最相似：(a) Cl (b) F (c) P (d) N (e) Se

解答 (e) Se，与硫同族

3.9 根据条件写出元素：(a)质子数最少的碱金属；(b)位于第三周期，最外层有 7 个电子；(c)性质变化最大，有时表现为金属性，有时为非金属性。

解答 (a)Li (b) Cl (c) H

3.10 哪一个或一些主族元素最外层电子数与族数不同？

解答 稀有气体，0 族，最外层有 8 个电子。

3.11 查出并列表表示硅，锡，镓，砷的颜色，密度，熔点(mp)和导电性。写出每种元素的氯化物分子式。查出并列表表示氯化物的密度，熔点，沸点。利用这些数据，预测锗和锗的氯化物的这些性质。

解答

	颜色	密度	熔点	导电性
Si	金属灰	2.33	1410	不导电
Sn	灰[1]	5.75	232	导电
Ga	黑灰	5.904	30	不导电
As	灰	5.727	613 升华	不导电
Ge	灰白	5.35	937	不导电

1) 一种同素异形体

	密度	熔点	沸点
$SiCl_4$	1.48	−70	58
$SnCl_4$	2.226	−33	114.1
$GaCl_3$	2.47	77.9	201.3
$AsCl_3$	2.163	−8.5	63
$GeCl_4$	1.8443	−49.5	84

3.2 无机物的命名法

3.12 怎样命名非金属-非金属二元化合物？怎样命名金属-非金属化合物[1]？

解答 非金属-非金属化合物通常先给出周期表中最左边的非金属或最下端的非金属名称，然后给出另一非金属的名称，最后加上"化物"。金属-非金属化合物首先给出金属的名称，后给出非金属名称，再加上"化物"。这是一类化合物总称命名。习惯上对于非金属-非金属化合物及金属-非金属化合物是从右至左进行命名，并前缀相应元素的个数，如 MnO_2 被称为二氧化锰，Mn_2O_3 被称为三氧化二锰；$CuCl_2$ 被称为二氯化铜，CuCl 被称为一氯化铜或氯化亚铜。

3.13 (a) 命名 $AlCl_3$，PCl_3，$CoCl_3$；(b) 说明为什么它们的名称不同。

解答 (a) 氯化铝，三氯化磷，氯化钴(Ⅲ)。(b) 这些化合物用了不同的命名体系。金属铝在化合物中氧化态只有+3，所以氯化铝就说明了铝为 3+ 价态。磷为非金属，非金属-非金属化合物命名要使用前缀(这里为三)。金属钴在化合物中具有不同的氧化态，所以必须用罗马数字标出所指氯化钴中钴的价态。较早的命名系统用氯化高钴以别于氯化亚钴，表示钴离子为最高氧化态。

3.14 命名：(a) NaCl (b)KBr (c)$MgCl_2$ (d)NaOH (e)$Ca(OH)_2$ (f)LiCN

解答 (a)氯化钠 (b)溴化钾 (c)氯化镁
(d)氢氧化钠 (e)氢氧化钙 (f)氰化锂

3.15 写出分子式：(a) 硝酸钡 (b)硫酸铝 (c)氢氧化铁(Ⅱ)

解答 (a)因为需要两个负电荷与钡离子 Ba^{2+} 平衡，而每个 NO_3^- 只有一个负电荷，所以分子式必为 $Ba(NO_3)_2$。(b)由于正负电荷数必须相等，分子式必为 $Al_2(SO_4)_3$。(c)因为已知 Fe(Ⅱ)，所以两个 OH^- 即可满足负电荷数，分子式为 $Fe(OH)_2$。

3.16 解释为什么前缀单，二，三等在共价化合物中比在离子化合物中使用广泛。

解答 前缀最主要用于非金属-非金属化合物，而它们是共价化合物。

3.17 命名：(a)Mg_3P_2 (b)$Hg_2(NO_3)_2$ (c)NH_4TcO_4

解答 (a)镁只以阳离子形式存在，所以磷离子必为阴离子。使用常见的二元化合物命名方法得出 Mg_3P_2 名称为：磷化镁。(b)两个硝酸根离子 NO_3^- 总电荷数为 2−，则总的阳离子电荷数必为 2+，由于一个 Hg 平均电荷数为 1+，$Hg_2(NO_3)_2$ 名称为硝酸汞(Ⅰ)或硝酸亚汞。(c)阴离子的一个负电荷 1−与铵根离子的一个正电荷平衡。因为锝与 Mn 在周期表中为同一族，TcO_4^- 与高锰酸根 MnO_4^- 相似，所以(c)命名为高锝酸铵。

3.18 从酸的分子式中能得到什么信息？

解答 酸的分子式中第一个元素符号必为氢，所以 HCl 为酸而 NH_3 不是。H_2O 为例外（对化合物更熟悉时，这种判断法会部分出现偏差；因而有机化学家根据结构写出酸分子式，如：CH_3COOH）。

3.19 命名：(a)SO_3^{2-}　(b)SO_3　(c)ClO^-　(d)H_2SO_3　(e)$HClO_4$　(f)PBr_3　(g)Na_2SO_3　(h)$NaClO_2$　(i)$Ba(ClO)_2$　(j)HCl　(k)$KClO_4$　(l)$Al(ClO_2)_3$

解答 (a)亚硫酸根离子　(b)三氧化硫　(c)次氯酸根离子　(d)亚硫酸　(e)高氯酸　(f)三溴化磷　(g)亚硫酸钠　(h)亚氯酸钠　(i)次氯酸钡　(j)盐酸　(k)高氯酸钾　(l)亚氯酸铝

3.20 写出分子式：(a)氢碘酸　(b)次碘酸　(c)亚碘酸　(d)碘酸　(e)高碘酸　(f)碘离子　(g)次碘酸根离子　(h)亚碘酸根离子　(i)碘酸根离子　(j)高碘酸根离子

解答 (a)HI　(b)HIO　(c)HIO_2　(d)HIO_3　(e)HIO_4

(f)I^-　(g)IO^-　(h)IO_2^-　(i)IO_3^-　(j)IO_4^-

3.21 写出分子式：(a)氧化钡　(b)氯化铝　(c)磷酸镁

解答 (a)分子式为 BaO，因为每个钡离子有两个2＋电荷与氧离子2－电荷平衡。(b)氯离子电荷为1－，需要三个氯离子与铝离子3＋平衡，分子式为 $AlCl_3$。(c)2(镁离子正电荷数)和3(磷酸根离子负电荷数)互不为整数倍，它们的最小公倍数为6，分子式为 $Mg_3(PO_4)_2$，每分子式单位含6个单位正电荷(3×2)和6个单位负电荷(2×3)。

3.22 写出分子式：(a)亚硫酸根离子　(b)碳酸氢铁(Ⅲ)　(c)盐酸　(d)亚硝酸钠　(c)氢氧化钡

解答 (a)SO_3^{2-}　(b)$Fe(HCO_3)_3$　(c)HCl　(d)$NaNO_2$　(e)$Ba(OH)_2$

3.23 命名：(a)$Mg(IO)_2$　(b)$Fe_2(SO_4)_3$　(c)$CaMnO_4$　(d)$KReO_4$　(e)$CaWO_4$　(f)$CoCO_3$

解答 (a)次碘酸镁　(b)硫酸铁　(c)锰酸钙　(d)高铼酸钾　(e)钨酸钙　(f)碳酸钴(Ⅱ)

答案(d)和(e)说明在命名化合物时周期表的用途。答案(d)中，ReO_4^- 与 MnO_4^- 相关，因为两个中心元素在同一族；答案(e)中，WO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 相关，因为两个中心元素都在Ⅵ族，一个是主族元素，另一个是过渡元素。

对于碱金属、碱土金属、锌、铝和镉，因为在它们的化合物中，这些元素的电荷数等于它们的族数，所以不必用罗马数字与金属离子名字相联了。

3.24 命名：(a) $(NH_4)_2CrO_4$　(b) $NaHSO_4$　(c) Hg_2I_2　(d)ClO_4^-　(e)$Cu_3(PO_4)_2$

解答 (a)铬酸铵　(b)硫酸氢钠　(c)碘化汞(Ⅰ)或碘化亚汞　(d)高氯酸根离子　(e)磷酸铜(Ⅱ)或磷酸铜

3.25 写出分子式：(a)氢化锂　(b)溴酸钙　(c)氧化铬(Ⅱ)　(d)高氯酸钍(Ⅳ)　(e)磷酸镍(Ⅱ)　(f)硫酸锌

解答 (a)LiH，正负电荷数相等使得正负离子数相等。(b) $Ca(BrO_3)_2$，两个单位负电荷阴离子与阳离子电荷平衡。(c) CrO，同(a)。(d) $Th(ClO_4)_2$，每个 ClO_4^- 带一个负电荷。(e) $Ni_3(PO_4)_2$，三个带两个正电荷的阳离子与两个带三个负电荷的阴离子平衡。(f) $ZnSO_4$，同(a)。

3.26 写出下列各对元素构成的二元化合物分子式和名称。并指出化合物中存在的是离子键还是共价键：(a)磷和钾　(b)碳和氟　(c)硫和氢　(d)氢和钾　(e)氟和氮

解答 (a) K_3P，磷化钾，离子键　(b) CF_4，四氟化碳，共价键　(c) H_2S，硫化氢，共价键　(d)KH，氢化钾，离子键　(e) NF_3，三氟化氮，共价键。

3.27 写出硝酸钠的分子式。

解答 $NaNO_3$

3.28 写出氮化钠的分子式。

解答 NaN_3

3.29 命名：$CoCl_3$

解 氯化钴(Ⅲ)

3.30 写出分子式:(a) 氯酸根离子 (b) 高锰酸根离子 (c) 重铬酸根离子 (d) 亚硫酸根离子

解 (a) ClO_3^- (b) MnO_4^- (c) $Cr_2O_7^{2-}$ (d) SO_3^{2-}

3.31 写出分子式:(a)碳酸钠 (b)硝酸铬(Ⅲ) (c) 氯化钡

解 (a) Na_2CO_3 (b) $Cr(NO_3)_3$ (c)$BaCl_2$

3.32 命名:(a) $HgCl_2$ (b) Ag_2SO_4 (c) NH_4CN

解 (a) 氯化汞(Ⅱ) (b) 硫酸银 (c) 氰化铵

3.33 写出分子式:(a) 亚氯酸锰 (b) 氢氧化铁(Ⅱ) (c) 六氟化硫 (d) 亚硫酸

解 (a) $Mn(ClO_2)_2$ (b) $Fe(OH)_2$ (c) SF_6 (d) H_2SO_3

3.34 命名:(a) KCN (b) PCl_5 (c) $Co(ClO_4)_3$ (d) $CoCl_2$ (e)PbO_2

解 (a) 氰化钾 (b) 五氯化磷 (c) 高氯酸钴(Ⅲ) (d) 氯化钴(Ⅱ) (e) 氧化铅(Ⅳ)

3.35 命名:(a) $Ca(OH)_2$ (b) VCl_3 (c) Cu_2O (d) $Ba(ClO)_2$ (e) H_2SO_3

解 (a) 氢氧化钙 (b)氯化钒(Ⅲ) (c)氧化铜(Ⅰ) (d)次氯酸钡 (e) 亚硫酸

3.36 命名:(a) K_2S (b) BCl_3

解 (a)硫化钾 (b)三氯化硼

3.37 写出分子式:(a)碳酸铵 (b)氰化钴(Ⅱ)

解 (a) $(NH_4)_2CO_3$ (b) $Co(CN)_2$

3.38 命名:(a) NH_4Br (b) Cu_2S (c) CuS (d) $Ba(OH)_2$

解 (a) 溴化铵 (b) 硫化铜(Ⅰ) (c) 硫化铜(Ⅱ) (d) 氢氧化钡

3.39 写出分子式:(a) 磷酸铬(Ⅲ) (b) 硝酸镍(Ⅱ) (c) 溴化钠 (d)氧化镁

解 (a) $CrPO_4$ (b) $Ni(NO_3)_2$ (c) NaBr (d) MgO

3.40 命名:(a) CO (b) CO_2 (c) PCl_5 (d) SF_6 (e) $AlCl_3$

解 (a) 一氧化碳 (b) 二氧化碳 (c) 五氯化磷 (d) 六氟化硫 (e) 三氯化铝

3.41 命名:SF_2

解 二氟化硫

3.42 命名:BaI_2

解 碘化钡

3.43 写出分子式:(a) 氢氧化镍(Ⅱ) (b) 硫酸铵

解 (a) $Ni(OH)_2$ (b) $(NH_4)_2SO_4$

3.44 写出分子式:溴化铝

解 $AlBr_3$

3.45 命名:(a) $CuSO_4$ (b) $Fe(NO_3)_3$ (c) FeI_2 (d) $Sr(ClO_3)_2$ (e) $K_2Cr_2O_7$ (f) Hg_2Cl_2 (g) $(NH_4)_2SO_3$

解 (a) 硫酸铜(Ⅱ) (b) 硝酸铁(Ⅲ) (c) 碘化铁(Ⅱ) (d) 氯酸锶 (e) 重铬酸钾 (f) 氯化汞(Ⅰ) (g) 亚硫酸铵

3.46 命名:CS_2

解 二硫化碳

3.47 命名:(a) $Cu(ClO_2)_2$ (b) $(NH_4)_2C_2O_4$ (c) $Al_2(CO_3)_3$ (d) $Ba(CN)_2$

解 (a) 亚氯酸铜(Ⅱ) (b) 草酸铵 (c) 碳酸铝 (d) 氰化钡

3.48 对于SCl_2,$HClO_3$,Li_3N,NH_4ClO_2:(a) 该化合物是否为酸?(b) 如果不是酸,该化合物中是否存在离子键?(c) 命名。

解答

	(a)	(b)	(c)
SCl_2	不是	没有	二氯化硫
$HClO_3$	是		氯酸
Li_3N	不是	有	氮化锂
NH_4ClO_2	不是	有	亚氯酸铵

3.49 命名下列各酸被碱中和以后产生的离子:(a) 盐酸　(b) 硝酸　(c)硫酸

解答 (a)氯离子　(b)硝酸根离子　(c)硫酸根离子

3.50 写出分子式:(a) 高碘酸钾　(b) 磷酸铁(Ⅱ)　(c) 硒酸根离子

解答 (a) K_5IO_6 或 KIO_4　(b) $Fe_3(PO_4)_2$　(c) SeO_4^{2-}

3.51 命名:(a) $Ba(HSO_4)_2$　(b) $Ba(H_2PO_2)_2$

解答 (a) 硫酸氢钡　(b) 次磷酸二氢钡

3.52 写出下列化合物分子式(必要时使用周期表):(a) 高铼酸铵　(b) 硒酸锂　(c) 砷化铜(Ⅰ)　(d) 碘酸锶

解答 (a) NH_4ReO_4(类似于高锰酸盐)　(b) Li_2SeO_4(类似于硫酸盐)　(c) Cu_3As　(d) $Sr(IO_3)_2$

3.53 写出分子式:(a) 重铬酸铵　(b) 氯酸铅(Ⅱ)　(c) 乙酸钠　(d)氧化铜(Ⅰ)　(e) 砷酸钡　(f) 硫酸银

解答 (a) $(NH_4)_2Cr_2O_7$　(b) $Pb(ClO_3)_2$　(c) $NaC_2H_3O_2$　(d) Cu_2O　(e) $Ba_3(AsO_4)_2$　(f) Ag_2SO_4

3.54 根据周期表写出分子式:(a) 硫化镭　(b) 砹化镁　(c) 磷化钾

解答 (a) RaS　(b) $MgAt_2$　(c) K_3P

3.55 命名:(a) Li_2SO_4　(b) $KReO_4$　(c) Na_2MoO_4

解答 (a) 硫酸锂　(b) 高铼酸钾　(c) 钼酸钠

这些名称分别与硫酸钠,高锰酸钾和铬酸钠相似。

第4章 化 学 式

4.1 百分组成

4.1 一氧化碳中碳的质量分数为 43%，试以磅，千克，原子质量单位表示之。

解答 $\frac{43\ \text{lb C}}{100\ \text{lb CO}}$ $\frac{43\ \text{kg C}}{100\ \text{kg CO}}$ $\frac{43\ \text{g C}}{100\ \text{g CO}}$ $\frac{43\ \text{u C}}{100\ \text{u CO}}$

4.2 一种威士忌中含乙醇的体积分数为 45%。试以不少于四种体积单位表示之。

解答 $\frac{45\ \text{m}^3\ \text{乙醇}}{100\ \text{m}^3\ \text{威士忌}}$ $\frac{45\ \text{L 乙醇}}{100\ \text{L 威士忌}}$ $\frac{45\ \text{pt}^{1)}\ \text{乙醇}}{100\ \text{pt 威士忌}}$ $\frac{45\ \text{mL 乙醇}}{100\ \text{mL 威士忌}}$

4.3 三氧化硫中含硫的摩尔分数为 25%，下列式子中哪一个正确表达了这一比例？

$$\frac{25\ \text{mol S}}{100\ \text{mol SO}_3} \qquad \frac{25\ \text{kg S}}{100\ \text{kg SO}_3} \qquad \frac{25\ \text{L S}}{100\ \text{L SO}_3}$$

解答 只有第一个正确，因为一摩尔硫和一摩尔三氧化硫具有不同的质量和体积。

4.4 用百分比表示 $Mg_3(PO_4)_2$ 中各元素组成。

解答 1mol $Mg_3(PO_4)_2$ 中有

$$3\times24.3=\ 72.9\ \text{g Mg} \qquad \frac{72.9\ \text{g Mg}}{262.9\ \text{g 总量}}\times100\%=\ 22.7\%\ \text{Mg}$$

$$2\times31.0=\ 62.0\ \text{g P} \qquad \frac{62.0\ \text{g P}}{262.9\text{g 总量}}\times100\%=\ 23.6\%\ \text{P}$$

$$8\times16.0=\underline{128.0\ \text{g O}} \qquad \frac{128.0\ \text{g O}}{262.9\ \text{g 总量}}\times100\%=\ \underline{48.7\%\ \text{O}}$$

总量=262.9g　　　　总量=100.0%

可用将百分比相加的方法检查你的答案。如果总和为 100%，误差小于 0.1%，你的答案可能正确。如果不是 100%，可能在某处出了错(如果总和为 100%，仍然可能不正确，例如，将某元素的原子量弄错了)。

4.5 用百分比表示乙醇 CH_3CH_2OH 中各元素组成。

解答 每一个分子含 2 个碳原子，6 个氢原子和 1 个氧原子，因此

$$\text{分子质量}=(2\times12.01\text{u})+(6\times1.008\text{u})+(16.00\text{u})=46.07\text{u}$$

$$\text{C 的百分含量}=\frac{24.02\text{u}}{46.07\text{u}}\times100\%=52.14\%$$

$$\text{H 的百分含量}=\frac{6.048\text{u}}{46.07\text{u}}\times100\%=13.13\%$$

$$\text{O 的百分含量}=\frac{16.00\text{u}}{46.07\text{u}}\times100\%=34.73\%$$

4.6 碳酸钾的分子式为 K_2CO_3，求各组成部分的百分含量。

解答 1FW(K_2CO_3) 含

$$2\text{AW(K)} = 2\times39.098 = 78.196\ \text{K}$$
$$1\text{AW(C)} = 1\times12.011 = 12.011\ \text{C}$$
$$3\text{AW(O)} = 3\times15.999 = \underline{47.998\ \text{O}}$$
$$\text{FW}(K_2CO_3) = 138.205$$

$$K_2CO_3\ \text{中 K 百分含量}=\frac{78.196}{138.205}=0.5658=56.58\%$$

$$K_2CO_3\ \text{中 C 百分含量}=\frac{12.011}{138.205}=0.0869=8.69\%$$

$$K_2CO_3\ \text{中 O 百分含量}=\frac{47.998}{138.205}=0.3473=\underline{34.73\%}$$

检查　100.00%

---

1) pt 为英制单位，非法定。1pt=0.568 dm^3。——译者注

4.7 用所给原子量计算 $Ca(ClO_3)_2$ 中氧的百分含量：Ca 40.0，Cl 35.5，O 16.0。

解答

$$\begin{aligned} 1\times40.0 &= 40.0 \\ 2\times35.5 &= 71.0 \\ 6\times16.0 &= \underline{96.0} \\ \text{总量} &= 207.0 \end{aligned} \qquad \frac{96.0}{207.0}\times100\%=46.4\%\ O$$

4.8 计算 $Ca(HCO_3)_2$ 中碳的百分含量。

解答

$$\begin{aligned} 1\times40.0 &= 40.0\ g\ Ca \\ 2\times1.0 &= 2.0\ g\ H \\ 2\times12.0 &= 24.0\ g\ C \\ 6\times16.0 &= \underline{96.0\ g\ O} \\ \text{总量} &= 162.0\ g \end{aligned} \qquad \frac{24.0\ g\ C}{162\ g\ \text{总量}}\times100\%=14.8\%\ C$$

4.9 计算 $CsClO_2$ 各组成元素百分含量

解答

Cs	132.9 g	Cs:	(132.9/200.4) ×100% = 66.3 % Cs
Cl	35.5 g	Cl:	(35.5/200.4) ×100% = 17.7 % Cl
2O	32.0g	O:	(32.0/200.4) ×100% = 16.0 % O
总量	200.4g		总量 = 100 %

4.10 计算下列化合物中各元素组成百分含量：(a) 苯 C_6H_6　(b) 乙烯 C_2H_2　(c) 比较(a)和(b)所得结果　(d) 还可使用什么数据区分苯和乙烯？

解答 (a) H 的百分含量 $=\frac{6(1.008u)}{6(12.011u)+6(1.008u)}\times100\%=7.74\%$

C 的百分含量＝100.0%－7.74%＝92.26%

(b) H 的百分含量 $=\frac{2(1.008u)}{2(12.011u)+2(1.008)u}\times100\%=7.74\%$　　同样，C 的百分含量为 92.26%

(c) 每一个元素的百分含量是相同的，因为它们具有同样的实验式——CH

(d) 两者可以用分子量来区分：C_6H_6 的分子量为 78u；C_2H_2 的分子量为 26u。

4.11 一块质量为 3.178g 的纯电解铜在氧气流中加热，直到转化为 3.978g 的黑色氧化物。氧化物中各部分含量为多少？

解答

$$\begin{aligned} \text{黑色氧化物质量} &= 3.978\ g \\ \text{氧化物中铜质量} &= \underline{3.178\ g} \\ \text{氧化物中氧质量} &= 0.800g \end{aligned}$$

$$\text{铜的百分含量} = \frac{\text{氧化物中铜的质量}}{\text{氧化物总质量}} = \frac{3.178\ g}{3.978\ g} = 0.799 = 79.9\%$$

$$\text{氧的百分含量} = \frac{\text{氧化物中氧的质量}}{\text{氧化物总质量}} = \frac{0.800\ g}{3.978\ g} = 0.201 = \underline{20.1\%}$$

检查　100.0%

4.12 计算 $Co_2(CO)_3$ 各组成部分的含量。

解答 每摩尔该化合物分子中含有

$$\begin{aligned} (2\ mol\ Co)(58.9\ g/mol) &= 117.8\ g\ Co \\ (3\ mol\ C)(12.0\ g/mol) &= 36.0\ g\ C \\ (9\ mol\ O)(16.0\ g/mol) &= \underline{144.0\ g\ O} \\ \text{总量} &= 297.8\ g \end{aligned}$$

于是，每种元素的百分含量为

$$\frac{117.8\ g\ Co}{297.8\ g\ \text{总量}}\times100\%=39.6\%\ Co$$

$$\frac{144.0\ g\ O}{297.8\ g\ 总量}\times 100\% = 48.4\%\ O$$

$$\frac{36.0\ g\ C}{297.8\ g\ 总量}\times 100\% = 12.1\%\ C$$

总量 = 100.1%

4.13 六氟化铀 UF_6 在气体散射过程用于分离铀同位素。多少千克单质铀与每千克氟转化为 UF_6?

解答 1.00mol UF_6 中:

$$\frac{238\ g\ U}{6(19.0)g\ F}=2.09\ g\ U/g\ F=2.09\ kg\ U/kg\ F$$

4.14 生产 1.00t H_2SO_4 需要多少硫?

解答 $(1.00\times 10^6\ g\ H_2SO_4)\left(\frac{1\ mol\ H_2SO_4}{98.0\ g\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ mol\ S}{mol\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{32.06\ g\ S}{mol\ S}\right)=327\times 10^3\ g\ S=327\ kg\ S$

4.15 10.00g 原油样品含 2.80 g HgS,原油中汞含量为多少?

解答 HgS: Hg 200.6u

S 32.1

总量 = 232.7 u

化合物中 Hg 含量 $=\frac{200.6\ u}{232.7\ u}\times 100\% = 86.21\%$

$(2.80\ g\ HgS)\left(\frac{86.21\ g\ Hg}{100.0\ g\ HgS}\right)=2.41\ g\ Hg$ 原油中 Hg 含量: $\frac{2.41\ g\ Hg}{10.0\ g\ 原油}\times 100\% = 24.1\%$

4.16 5.00g 化合物 $CaCO_3\cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ 中磷含量为多少?

解答 $CaCO_3\cdot 3Ca_3(PO_4)_2$: 10Ca 400.8 u

10Ca	400.8 u
C	12.0
27O	432.0
6P	186.0
总量	1030.8u

P 的百分含量 $=\frac{186.0u}{1030.8u}\times 100\% = 18.0\%\ P$

$(5.00\ g\ 化合物)\left(\frac{18.0\ g\ P}{100\ g\ 化合物}\right)=0.900\ g\ P$

4.17 从 1.00t 食盐中可获得多少千克金属钠和液体氯?

解答 NaCl: Na 23.0 u

Cl 35.5

总量 58.5 u

Na 的百分含量 $=\frac{23.0\ u}{58.5\ u}\times 100\% = 39.3\%$

Cl 的百分含量 = 100.0 − 39.3 = 60.7%

$$(1.00\ t\ NaCl)\left(\frac{10^3\ kg}{1\ t}\right)\left(\frac{39.3\ kg\ Na}{100\ kg\ NaCl}\right)=3.93\times 10^2\ kg=393\ kg\ Na$$

(1000 kg) − (393 kg) = 607 kg Cl

4.18 计算下列化合物中各组成元素的百分含量:(a) H_2O (b) H_2O_2 (c) 氯乙烯 C_2H_3Cl (d) $Al_2(SO_4)_3$ (e) $NH_4C_2H_3O_2$

解答 (a) H 的百分含量 $=\frac{2(1.008\ u)}{2(1.008\ u)+(15.999u)}\times 100\% = 11.19\%$

O 的百分含量 = 100.00% − 11.19% = 88.81%

(b) H 的百分含量 $=\frac{2(1.008\ u)}{2(1.008\ u)+2(15.999\ u)}\times 100\% = 5.927\%$

O 的百分含量 = 100.000% − 5.927% = 94.073%

(c) 分子质量 = 2(12.011u) + 3(1.008u) + 35.453u = 62.499

C 的百分含量 $=\frac{2(12.011\ u)}{62.499\ u}\times 100\% = 38.44\%$

H 的百分含量 $=\frac{3(1.008\ u)}{62.499\ u}\times 100\% = 4.84\%$

Cl 的百分含量 $=\frac{35.453\ u}{62.499\ u}\times 100\% = 56.73\%$

(d) 分子质量 = 2(26.98 u) + 3(32.06 u) + 12(16.00 u) = 342.14u

Al 的百分含量 $=\frac{53.96\ u}{342.14\ u}\times 100\% = 15.77\%$

S的百分含量$=\frac{96.18\ u}{342.14\ u}\times100\%=28.11\%$

O的百分含量$=\frac{192.00\ u}{342.14u}\times100\%=56.12\%$

(e) 该化合物的实验式为 $NH_7C_2O_2$,实验式质量= 77.09u

N的百分含量$=\frac{14.01\ u}{77.09\ u}\times100\%=18.17\%$　H的百分含量$=\frac{7.056\ u}{77.09\ u}\times100\%=9.15\%$

C的百分含量$=\frac{24.02\ u}{77.09\ u}\times100\%=31.16\%$　O的百分含量$=\frac{32.00\ u}{77.09\ u}\times100\%=41.51\%$

4.19 多少克 CuO 可得到 200 kg 铜?

解答

CuO:	Cu	63.5 u
	O	16.0 u
	总量	79.5 u

Cu的百分含量$=\frac{63.5\ u}{79.5\ u}\times100\%=79.9\%$ Cu　$(200\ kg\ Cu)\left(\frac{100.0\ kg\ CuO}{79.9\ kg\ Cu}\right)=250\ kg\ CuO$

4.20 3.45 g Ag_2S 中含多少克银?

解答

Ag_2S:	2Ag	2 (107.9 u) = 215.8 u
	S	32.0 u
	总量	247.8 u

Ag的百分含量$=\frac{215.8\ u}{247.8\ u}\times100\%=87.1\%$ Ag　$(3.45\ g\ Ag_2S)\left(\frac{87.1\ g\ Ag}{100.0\ g\ Ag_2S}\right)=3.00\ g\ Ag$

4.21 纯净糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)分解(去除水分)得到纯净碳,1.00 lb 糖中最多可得到多少克碳?

解答 可得到碳的克数:

$C_{12}H_{22}O_{11}$:	12C	144.0u
	22H	22.0u
	11O	176.0 u
	总量	342.0 u

$\frac{144\ u\ C}{342\ u\ 总量}\times100\%=42.1\%$

$(1.00\ lb)\left(\frac{454\ g}{lb}\right)\left(\frac{42.1\ g\ C}{100.0\ g}\right)=191\ g\ C$

4.22 计算下列化合物中各元素组成百分含量:(a)UO_2F_2　(b) $C_3Cl_2F_6$

解答 (a)UO_2F_2:

	U	238.0 u
	2O	32.0 u
	2F	38.0 u
	总量	308.0 u

U的百分含量$=\frac{238.0\ u}{308.0\ u}\times100\%=77.27\%$

O的百分含量$=\frac{32.0\ u}{308.0\ u}\times100\%=10.4\%$

F的百分含量$=\frac{38.0\ u}{308.0\ u}\times100\%=12.3\%$

(b)$C_3Cl_2F_6$:

	3C	36.0 u
	2Cl	70.9 u
	6F	114.0 u
	总量	220.9 u

C的百分含量$=\frac{36.0\ u}{220.9\ u}\times100\%=16.3\%$

Cl的百分含量$=\frac{70.9\ u}{220.9\ u}\times100\%=32.1\%$

F的百分含量$=\frac{114.0\ u}{220.9\ u}\times100\%=51.6\%$

4.23 计算下列化合物中各元素组成百分含量:(a) 铬酸银 Ag_2CrO_4　(b) 焦磷酸钙 $Ca_2P_2O_7$

解答 (a)

2Ag	2(107.9 u)=215.8 u
Cr	52.0 u
4O	4(16.0) = 64.0 u
总量	=331.8 u

Ag的百分含量$=\frac{215.8\ u}{331.8\ u}\times100\%=65.0\%$

Cr的百分含量$=\frac{52.0\ u}{331.8\ u}\times100\%=15.7\%$

O的百分含量$=\frac{64.0\ u}{331.8\ u}\times100\%=19.3\%$

(b)

2Ca	2(40.1 u)= 80.2 u
2P	2(31.0)= 62.0 u
7O	7(16.0)=112.0 u
总量	= 254.2u

Ca的百分含量$=\frac{80.2\ u}{254.2\ u}\times100\%=31.5\%$

P的百分含量$=\frac{62.0\ u}{254.2\ u}\times100\%=24.4\%$

$$O的百分含量=\frac{112.0\ u}{254.2\ u}\times100\%=44.1\%$$

4.24 下列肥料中氮含量各为多少？(a) NH_4NO_3 (b) $(NH_4)_2SO_4$？

解答 (a)

2N	2(14.0)	=28.0 u
4H	4(1.008)	= 4.0 u
3O	3(16.0)	=48.0 u
	总量	=80.0 u

$$N的百分含量=\frac{28.0\ u}{80.0\ u}\times100\%=35.0\%\ N$$

(b)

2N	28.0 u
8H	8.0 u
S	32.0 u
4O	64.0 u
总量 =	132.0 u

$$N的百分含量=\frac{28.0\ u}{132.0\ u}\times100\%=21.2\%\ N$$

4.25 计算铜的百分含量：(a) 赤铜矿，Cu_2O (b) 黄铜矿，$CuFeS_2$ (c) 孔雀石，$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$ (d) 制500t铜需要多少赤铜矿？

解答 (a)

2Cu	2(63.5)	=127u
O		16 u
	总量	=143 u

$$Cu的百分含量=\frac{127\ u}{143\ u}\times100\%=88.8\%$$

(b)

Cu		63.5 u
Fe		55.8 u
2S	2(32.06) =	64.1 u
	总量 =	183.4 u

$$Cu的百分含量=\frac{63.5\ u}{183.4\ u}\times100\%=34.6\%$$

(c)

2Cu	2(63.5)=	127 u
C		12 u
5O	5(16)=	80 u
2H	2(1)=	2 u
	总量=	221 u

$$Cu的百分含量=\frac{127\ u\ Cu}{221\ u\ 总量}\times100\%=57.5\%$$

(d) $(500\ t\ Cu)\left(\frac{100\ t\ 总量}{88.8\ t\ Cu}\right)=563\ t$

4.26 实验式为 C_2H_8AsB 的聚合物中砷含量为多少？

解答

2C	24.0u	As	74.9u
8H	8.0u	B	10.8u

总量:117.7 u $As的百分含量=\frac{74.9\ u}{117.7\ u}\times100\%=63.6\%\ As$

4.27 一种晶体管材料要求 10^{10} 个硅原子中有1个硼原子。1kg该材料中含多少硼？

解答 总质量 $=(10^{10}\ Si)(28.1\ u/Si)=28.1\times10^{10}\ u$(一个B原子可忽略不计)

$$B的百分含量=\frac{10.8\ u}{28.1\times10^{10}\ u\ 总量}\times100\%=3.84\times10^{-9}\%$$

$$(1kg)\left(\frac{3.84\times10^{-9}\ kg\ B}{100\ kg\ 总量}\right)=4\times10^{-11}\ kg\ B$$

4.28 计算聚氯乙烯$(C_2H_3Cl)_n$中各元素组成百分含量，将所得答案与氯乙烯比较，见习题4.18(c)。

解答 聚氯乙烯与氯乙烯各元素组成百分含量相等。

$$\frac{2n\ mol\ C\times100\%}{n\ mol\ C_2H_3Cl}=\frac{2n(12.01\ u)\times100\%}{n(62.50\ u)}=\frac{2(12.01\ u)\times100\%}{62.50\ u}=38.44\%$$

n 出现在分子和分母中，约分去掉，聚合物中的 n 并不影响各组成元素百分含量。

4.29 (a) 求 $FeCO_3$，Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中铁含量。(b) 2.000 kg Fe_2O_3 中可得到多少千克铁？

解答 (a) 分子量分别为：$FeCO_3$ 115.86，Fe_2O_3 159.70，Fe_3O_4 231.55。设各化合物为1mol。

$$FeCO_3中Fe含量=\frac{(1\ mol\ Fe)}{(1\ mol\ FeCO_3)}=\frac{55.85\ g}{115.86\ g}=0.4820=48.20\%$$

$$Fe_2O_3中Fe含量=\frac{(2\ mol\ Fe)}{(1\ mol\ Fe_2O_3)}=\frac{2(55.85\ g)}{159.70\ g}=0.6994=69.94\%$$

$$Fe_3O_4中Fe含量=\frac{(3\ mol\ Fe)}{(1\ mol\ Fe_3O_4)}=\frac{3(55.85\ g)}{231.55\ g}=0.7237=72.37\%$$

(b) 由(a)可知,2.000 kg Fe_2O_3 中可得到:0.699 4×2.000kg = 1.399 kg Fe

4.30 (a)计算 $CaCO_3$ 中 CaO 的含量。(b)从 1.000 t 含 97.0% $CaCO_3$ 的石灰石中可以得到多少磅 CaO?

解答 (a)由 Ca 原子守恒可得出定量关系:1 mol $CaCO_3$ 含 1mol Ca,与 1mol CaO 中 Ca 含量相同,所以

$$CaCO_3\ 中\ CaO\ 含量 = \frac{FW(CaO)}{FW(CaCO_3)} = \frac{56.1}{100.1} = 0.560 = 56.0\%$$

(b) 1.000t 石灰石中 $CaCO_3$ 质量 = 0.970 ×2 000 lb = 1940 lb

$$\begin{aligned} CaO\ 质量 &= (CaCO_3\ 中\ CaO\ 含量)(CaCO_3\ 质量) \\ &= 0.560 \times 1\,940\ lb = 1\,090\ lb \end{aligned}$$

4.31 一矿石含 60%红锌矿 ZnO,1t 该矿石含锌多少?

解答 ZnO:

Zn	65.4u	
O	16.0 u	Zn 的百分含量 $=\frac{65.4\ u}{81.4\ u}\times 100\% = 80.3\%$
总量	81.4 u	

$$(1.00\ t\ 矿)\left(\frac{2000\ lb}{1t}\right)\left(\frac{60.0\ lb\ ZnO}{100.0\ lb\ 矿}\right)\left(\frac{80.3\ lb\ Zn}{100\ lb\ ZnO}\right) = 964\ lb\ Zn$$

4.32 一种农业杀虫剂中含 28% As_2O_5,则砷含量为多少?

解答 As_2O_5:

2As	148.8 u
5O	80.0 u
总量	228.8 u

As_2O_5 中 As 含量: $\frac{148.8\ u}{228.8\ u}\times 100\% = 65.0\%$

杀虫剂中 As 含量:$(28\%\ As_2O_5)\left(\frac{65.0\ g\ As}{100\ g\ As_2O_5}\right) = 18\%$

4.33 一种肥料中钾含量为 4.5%,试用 K_2O 含量表示钾的含量。

解答 $\left(\frac{4.5\ g\ K}{100\ g\ 样品}\right)\left(\frac{1\ mol\ K}{39.1\ g\ K}\right)\left(\frac{1\ mol\ K_2O}{2\ mol\ K}\right)\left(\frac{94.2\ g\ K_2O}{1\ mol\ K_2O}\right) = \frac{5.4\ g\ K_2O}{100\ g\ 样品} = 5.4\%\ K_2O$

4.34 经分析,Pyrex 玻璃中含 12.9%B_2O_3,2.2% Al_2O_3,3.8% Na_2O,0.4% K_2O,其余为 SiO_2。假设氧化物含量的加和为 100%。该玻璃中硅和硼的原子数目比为多少?

解答 SiO_2 的百分含量=100.0%−12.9%−2.2%−3.8%−0.4%=80.7%

SiO_2:

Si	28.1 u	
2O	32.0 u	Si 的百分含量 $=\frac{28.1\ u}{60.1\ u}\times 100\% = 46.8\%$
总量	60.1 u	

B_2O_3:

2B	21.6 u	
3O	48.0 u	B 的百分含量 $=\frac{21.6\ u}{69.6\ u}\times 100\% = 31.0\%$
总量	69.6 u	

每 100u 玻璃:

$$(80.7\ u\ SiO_2)\left(\frac{46.8\ u\ Si}{100\ u\ SiO_2}\right) = (37.8\ u\ Si)\left(\frac{1\ 原子\ Si}{28.1\ u\ Si}\right) = 1.35\ 原子\ Si$$

$$(12.9\ u\ B_2O_3)\left(\frac{31.0\ u\ B}{100\ u\ B_2O_3}\right) = (4.00\ u\ B)\left(\frac{1\ 原子\ B}{10.8\ u\ B}\right) = 0.370\ 原子\ B$$

$$\frac{Si}{B} = \frac{1.35}{0.370} = 3.6\ 原子\ Si/原子\ B$$

4.35 一片管子工使用的焊锡重 3.00 g,溶于稀硝酸,然后用稀 H_2SO_4 处理,得到 $PbSO_4$ 沉淀,冲洗并干燥后称得质量为 2.93g。中和溶液生成沉淀锡酸,然后加热使其分解得到 1.27 g SnO_2。焊锡中 Pb 和 Sn 的百分含量各为多少?

解答 SnO_2:

Sn	118.7 u	
2O	32.0 u	SnO_2 中 Sn 含量 $=\frac{118.7\ u}{150.7\ u}\times 100\% = 78.8\%$
总量	150.7 u	

样品中 Sn： $(1.27\ g\ SnO_2)\left(\frac{78.8\ g\ Sn}{100\ g\ SnO_2}\right)=1.00\ g\ Sn$

$PbSO_4$：Pb 207.2 u
S 32.1 u
4O 64.0 u
总量 303.3u

$PbSO_4$ 中 Pb 含量 $=\frac{207.2\ u}{303.3\ u}\times 100=68.3\%\ Pb$

$$(2.93\ g\ PbSO_4)\left(\frac{68.3\ g\ Pb}{100\ g\ PbSO_4}\right)=2.00\ g\ Pb$$

$$\frac{2.00\ g\ Pb}{3.00\ g\ 总量}\times 100\%=66.7\%\ Pb \qquad \frac{1.00\ g\ Sn}{3.00\ g\ 总量}\times 100\%=33.3\%\ Sn$$

4.36 不纯赤铜矿 Cu_2O 中含铜 66.6%。那么样品中纯 Cu_2O 的含量为多少？

解答 $\left(\frac{66.6\ g\ Cu}{100\ g\ 样品}\right)\left(\frac{1\ mol\ Cu}{63.5\ g\ Cu}\right)\left(\frac{1\ mol\ Cu_2O}{2\ mol\ Cu}\right)\left(\frac{143\ g\ Cu_2O}{mol\ Cu_2O}\right)=\frac{75.0\ g\ Cu_2O}{100\ g\ 样品}=75.0\%\ Cu_2O$

4.37 南美贫铁矿中含 35.0% Fe_3O_4，其余为硅杂质。回收 1 t 铁需要多少吨这种贫铁矿？(a)回收率为 100% (b) 回收率为 75%

解答 (a) $(100\ t\ Fe)\left(\frac{2\,000\ lb}{t}\right)\left(\frac{454\ g}{lb}\right)\left(\frac{1\ mol\ Fe}{55.85\ g\ Fe}\right)\left(\frac{1\ mol\ Fe_3O_4}{3\ mol\ Fe}\right)\left(\frac{231.6\ g\ Fe_3O_4}{mol\ Fe_3O_4}\right)\times$
$\left(\frac{1\ lb}{454\ g}\right)\left(\frac{1\ t}{2\,000\ lb}\right)\left(\frac{100\ t\ 矿}{35.0\ t\ Fe_3O_4}\right)=3.95\ t\ 矿$

(通常，在这一类问题中，我们可以用克求解而用吨来表示结果。从上面的解答可见，从吨到克或从克到吨的换算因子可以忽略。)

(b) $\frac{3.95\ t}{0.75}=5.27\ t$

4.38 5.82 g 银币溶于硝酸。溶液中加入氯化钠，所有的银以 AgCl 的形式沉淀下来，得到 AgCl 沉淀 7.20 g。银币中银含量为多少？

解答

$$AgCl\ 中\ Ag\ 的含量=\frac{AW(Ag)}{FW(AgCl)}=\frac{107.9}{143.3}=0.753$$

$$7.20\ g\ AgCl\ 中\ Ag\ 的质量=(0.753)(7.20g)=5.42g\ Ag$$

所以 5.82g 银币含 5.42g Ag。

$$银币中\ Ag\ 的含量=\frac{5.42\ g}{5.82\ g}=0.931=93.1\%$$

4.39 一不纯硫化物矿中含 42.34% Zn。求该矿中 ZnS 的百分含量。

解答 分子式 ZnS 表示 1FW(ZnS)中含 1 AW(Zn)。

Zn 在 ZnS 中的含量 $=\frac{AW(Zn)}{FW(ZnS)}=\frac{65.38}{97.44}=0.6710=67.10\%$

如果该矿 ZnS 含量为 100%，则含 67.10%Zn。但该矿只含 42.34%Zn，所以该矿含纯 ZnS：

$$\frac{42.34}{67.10}\times 100\%=63.10\%$$

4.40 用 Bayer(精炼钒土)法从硅土矿中回收铝，该过程中由于形成无用的矿渣(化学式为 $3Na_2O\cdot 3Al_2O_3\cdot 5SiO_2\cdot 5H_2O$)，流失一部分铝。由于形成该沉淀的溶液中存在过量的铝离子和钠离子，所以硅完全沉淀。一种矿石含 13%(质量分数)高岭土($Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$)，87%三水铝矿($Al_2O_3\cdot 3H_2O$)。使用 Bayer 法回收该矿中的铝，回收率是多少？

解答 100g 矿中含 13g 高岭土，87g 三水铝矿。

$$13g\ 高岭土中\ Al\ 的质量=(13\ g\ 高岭土)\left(\frac{2\ mol\ Al}{1\ mol\ 高岭土}\right)=13\times\frac{54.0}{258}=2.7\ g\ Al$$

$$87g\ 三水铝矿中\ Al\ 的质量=(87\ g\ 三水铝矿)\left(\frac{2\ mol\ Al}{1\ mol\ 三水铝矿}\right)=87\times\frac{54.0}{156}=30.1\ g\ Al$$

$$100g\ 矿中\ Al\ 总质量=2.7g+30.1g=32.8g$$

高岭土中 Al 和 Si 的原子数相同，13g 高岭土含 2.7 g Al。矿渣中每 5 个 Si 原子有 6 个 Al 原子。所以 13g 高岭土中 Si 完全沉淀将损失(6/5)(2.7g)=3.2gAl

$$\text{Al 的回收率} = \frac{\text{回收的 Al}}{\text{Al 总量}} = \frac{(32.8-3.2)\,g}{32.8\ g} = 0.90 = 90\%$$

4.2 物质的量，分子式计算

4.41 ^{12}C 是原子原子量的标准。那么分子分子量[1]的标准是什么？

解答　^{12}C，同样的标准适用于所有的原子量，分子量和化学式量。

4.42 如果碳的原子量设为 100u，那么 Avogadro 常量的值为多少？Avogadro 常量是基本物理量吗？

解答　若 Avogadro 常量是 100 g C 的原子数。100 g C 的原子数计算如下：

$$(100\ g\ C)\left(\frac{6.02\times10^{23}\ \text{原子}}{12.01\ g\ C}\right) = 5.01\times10^{24}\ \text{原子}$$

显然，Avogadro 常量取决于原子量尺度(1961 年作过修正，当时原子量尺度标准由自然界中存在的氧同位素 16.0000u 变为 ^{12}C，这使得氧修正为 15.9994u)。

4.43 求值：(a)六氯合铱(Ⅳ)酸钾 K_2IrCl_6 的化学式量　(b) 三氟硅烷 $SiHF_3$ 的分子量。

解答　六氯合铱(Ⅳ)酸钾 K_2IrCl_6 并不以实验式的分子形式存在，但三氟硅烷以实验式的分子形式存在。化学式量这一用语在所有情况下都是用于描述指定的化学式单元的相对质量。分子量这一用语适用范围还需要更精细的化学实验去界定。一些书中认为两者可替换。

(a)		(b)	
2K=2(39.10)	= 78.20	Si=(28.086)	=28.086
Ir=(192.22)	=192.22	H=(1.008)	=1.008
6Cl=6(35.453)	=212.72	3F=3(18.9984)	=56.995
化学式量	=483.14	分子量	=86.086

注意：原子量的有效数字个数并不总是相同，小数点的位置也并不总相同。在(a)中，K 的原子量没有必要表示为 39.098，因为 Ir 只精确至 0.01u。为了将 6 倍 Cl 的原子量表示到 0.01u，必须将 Cl 的原子量表示至 0.001u。同样，氟的原子量小数点后多了一位，以使加和中最后一位有效数字最大。

4.44 Na_2S 的分子量为多少？

解答　2×AW(Na)=45.98 u　　AW(S)=32.06 u　　分子量=总量=78.04 u

4.45 葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 的分子量为多少？

解答　6×AW(C)=72.06 u　　6×AW(O)=96.00 u

12×AW(H)=12.10 u　　分子量=总量=180.16 u

4.46 写出下列物质的分子量或化学式量，精确至 0.01u：(a) NaOH　(b) HNO_3　(c) F_2　(d) S_8　(e) $Ca_3(PO_4)_2$　(f) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$　(g) $TiO_{1.12}$

解答　所有的非整数量均用 u 表示。

(a)		(b)		(c)		(d)	
Na	22.99	H	1.008	2F	2(19.00)	8S	8(32.06)
O	16.00	N	14.006	F_2	38.00	S_8	256.48
H	1.008	3O	48.00				
NaOH	40.00	HNO_3	63.01				

(e)		(f)		(g)	
3Ca	3(40.08)=120.24	7Fe	7(55.85)=390.95	Ti	47.90
2P	2(30.97)=61.94	18C	18(12.01)=216.18	1.12O	1.12(16.00)=17.92
8O	8(16.00)=128.00	18N	18(14.01)=252.18	$TiO_{1.12}$	65.82
$Ca_3(PO_4)_2$	=310.18	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	=859.31		

注意：$TiO_{1.12}$ 是不常见的化合物形式，称为非化学计量化合物。它的分子中原子数目比不为整数。

4.47 (a) 4.00×10^{-3}mol 葡萄糖的质量为多少？(b) 4.00×10^{-3}mol 葡萄糖中碳原子数为多少？

解答　(a) $(4.00\times10^{-3}\ mol)\left(\frac{180\ g}{mol}\right) = 0.720\ g$

1) 根据新的国家标准，应称为"相对分子质量"。为了保持原书风格，中文译本仍保留"分子量"的称谓。——译者注

(b) $(4.00\times10^{-3}\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6)\left(\frac{6\ \text{mol C}}{\text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{C 原子}}{\text{mol C}}\right)=1.44\times10^{22}\text{C 原子}$

4.48 多少摩尔 $C_4H_4O_2$ 含 6.02×10^{23} 个氢原子?

解答 $(1.00\ \text{mol H})\left(\frac{1\ \text{mol}\ C_2H_4O_2}{4\ \text{mol H}}\right)=0.250\ \text{mol}\ C_2H_4O_2$

4.49 (a) 1.00 mol Ce_2O_3 中氧原子数为多少(Ce 为58号元素)? (b) 0.400 mol Ce_2O_3 有多少克 Ce_2O_3?

解答 (a) $(1.00\ \text{mol}\ Ce_2O_3)\left(\frac{3\ \text{mol O}}{\text{mol}\ Ce_2O_3}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{O 原子}}{\text{mol O}}\right)=1.81\times10^{24}\text{O 原子}$

(b) $(0.400\ \text{mol}\ Ce_2O_3)\left(\frac{328\ \text{g}\ Ce_2O_3}{\text{mol}\ Ce_2O_3}\right)=131\ \text{g}\ Ce_2O_3$

4.50 计算 25.0 g $CaCO_3$ 中的氧原子数。

解答

$$(25.0\ \text{g}\ CaCO_3)\left(\frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{100\ \text{g}\ CaCO_3}\right)\left(\frac{3\ \text{mol O 原子}}{1\ \text{mol}\ CaCO_3}\right)=0.750\ \text{mol O}$$

$$(0.750\ \text{mol O})\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{O 原子}}{\text{mol O}}\right)=5.42\times10^{23}\text{O 原子}$$

4.51 36.0 g H_2O 中有多少水分子?

解答 $(36.0\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18.0\ \text{g}\ H_2O}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{分子}\ H_2O}{\text{mol}\ H_2O}\right)=1.20\times10^{24}\text{分子}$

4.52 25.0 g NH_4Cl 中有多少氢原子?

解答

$$(25.0\ \text{g}\ NH_4Cl)\left(\frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{53.5\ \text{g}\ NH_4Cl}\right)\left(\frac{4\ \text{mol H}}{\text{mol}\ NH_4Cl}\right)=1.87\ \text{mol H}$$

$$(1.87\ \text{mol H})\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{H 原子}}{\text{mol H}}\right)=1.13\times10^{24}\text{H 原子}$$

4.53 7.5 g H_2 中有多少 H_2 分子? 多少 H 原子?

解答

$$(7.5\ \text{g}\ H_2)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2}{2.0\ \text{g}\ H_2}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\ \text{mol 分子}\ H_2}{\text{mol}\ H_2}\right)=2.2\times10^{24}\ \text{分子}\ H_2$$

$$(2.2\times10^{24}\ \text{分子}\ H_2)\left(\frac{2\ \text{原子 H}}{1\ \text{分子}\ H_2}\right)=4.4\times10^{24}\ \text{原子 H}$$

4.54 计算 300 g $CaCO_3$ 中的氧原子数。

解答 $(300\ \text{g}\ CaCO_3)\left(\frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{100\ \text{g}\ CaCO_3}\right)\left(\frac{3\ \text{mol O}}{\text{mol}\ CaCO_3}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{O 原子}}{\text{mol O}}\right)=5.42\times10^{24}\text{O 原子}$

4.55 2.50 mol H_2O 中有多少克 H_2O?

解答 $(2.50\ \text{mol}\ H_2O)\left(\frac{18.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=45.0\ \text{g}$

4.56 1.0g O 原子、1.0g O_2 和 1.0g 臭氧 O_3 中,哪一个含氧原子数最多? 哪一个含分子数最多?

解答 所有的原子数都相同。1.0g O 中所含分子数最多(单原子)。

4.57 1.0 mol 下列化合物中各元素各有多少摩尔原子? (a) Fe_3O_4 (b) $AsCl_5$ (c) $Mg(C_2H_3O_2)_2$ (d) $CuSO_4\cdot5H_2O$

解答 (a) 3 mol Fe, 4 mol O (b) 1 mol As, 5 mol Cl

(c) 1 mol Mg, 4 mol C, 6 mol H, 4 mol O (d) 1 mol Cu, 1mol S, 9 mol O, 10 mol H

4.58 下列各项中氧原子数为多少摩尔? (a) 0.17 mol O_2 (b) 6.02×10^{24}个 CO 分子 (c) 1.0 mol $BaS_2O_8\cdot4H_2O$ (d) 20.0g O_2 (e) 1.6g CO_2 (f) 1.0 mol $Ba(NO_3)_2\cdot H_2O$

解答 (a) $(0.17\ \text{mol}\ O_2)\left(\frac{2\ \text{mol O}}{\text{mol}\ O_2}\right)=0.34\ \text{mol O}$

(b) $(6.02\times10^{24}\text{CO 分子})\left(\frac{1\ \text{mol CO}}{6.02\times10^{23}\text{分子}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol O}}{\text{mol CO}}\right)=10.0\ \text{mol O}$

(c) 12 mol (d) $(20.0\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ O}{mol\ O_2}\right)=1.25\ mol\ O$

(e) $(1.6\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44\ g\ CO_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ O}{mol\ CO_2}\right)=0.073\ mol\ O$ (f) 7.0 mol O

4.59 1.000 mol (a) CH_4 (b) Fe_2O_3 (c) Ca_3P_2 中各组成元素有多少克？组成元素的原子个数为多少？

解答 (a) 1mol C=12.01 g C　　6.02×10^{23}原子

4 mol H=4.032 g H　　$4(6.02\times10^{23})=2.41\times10^{24}$原子

(b) 2 mol Fe=111.70 g Fe　　$2(6.02\times10^{23})=1.20\times10^{24}$原子

3 mol O=48.00 g O　　$3(6.02\times10^{23})=1.81\times10^{24}$原子

(c) 3 mol Ca=120.24 g Ca　　1.81×10^{24}原子

2 mol P=61.95 g P　　1.20×10^{24}原子

4.60 计算 1 mol 下列物质有多少克？(a) 方解石 $CaCO_3$ (b) 石英 SiO_2 (c) 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ (d) 石膏 $CaSO_4\cdot2H_2O$ (e) 白铅 $Pb(OH)_2\cdot2PbCO_3$

解答 与上一个题的解法相同，将每一元素的克数相加。(a) 100.09g (b) 60.09g (c) 342.3g

(d) (e)有所不同。

(d)分子式里的系数 2 乘以后面的整个分子式。

1 mol Ca	40.08 g	(e) 775.7 g
1 mol S	32.06 g	
6 mol O	96.00 g (2 mol 来源于 H_2O)	
4 mol H	4.03 g (来源于 H_2O)	
总量	172.17 g	

4.61 以千克表示下列物质平均质量：(a) 一个氢原子 (b) 一个氧原子 (c) 一个铀原子

解答 (a) $\frac{1.008\times10^{-3}\ kg/mol}{6.02\times10^{23}\text{原子}/mol}=1.67\times10^{-27}\ kg/\text{原子}$

(b) $\frac{16.00\times10^{-3}\ kg/mol}{6.02\times10^{23}\text{原子}/mol}=2.66\times10^{-26}\ kg/\text{原子}$ (c) $\frac{238.03\times10^{-3}\ kg/mol}{6.02\times10^{23}\text{原子}/mol}=3.95\times10^{-25}\ kg/\text{原子}$

4.62 500 mg 铁为多少毫摩尔铁？

解答 $\text{毫摩尔数}=\frac{500\ mg\ Fe}{55.85\ mg\ Fe/mmol\ Fe}=8.95\ mmol\ Fe$

4.63 35.7g 氮气中有多少摩尔 N_2？

解答 $\text{摩尔数}=\frac{35.7\ g}{28.0\ g/mol}=1.28\ mol$

4.64 0.235 g NH_3 中有多少氢原子？

解答 $NH_3\ \text{摩尔数}=\frac{0.235\ g\ NH_3}{17.0\ g/mol}=0.0138\ mol\ NH_3$

$$(0.0138\ mol\ NH_3)\left(\frac{3\ mol\ H}{1\ mol\ NH_3}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\ H\text{原子}}{mol\ H}\right)=2.49\times10^{22}\ H\text{原子}$$

4.65 用硫酸分解 6.2984 g Na_2CO_3，称量所得产物 Na_2SO_4 以求得硫的原子量。Na_2SO_4 重量为 8.4380 g。C，O，Na 的原子量分别为 12.011，15.999，22.990，硫的原子量为多少？

解答 每摩尔 Na_2CO_3 转化为 1 mol Na_2SO_4。Na_2CO_3 的分子式量为

$$2(22.990u)+(12.011u)+3(15.999u)=105.988u$$

Na_2CO_3 的物质的量(Na_2SO_4 同)为 $\frac{6.2984\ g\ Na_2CO_3}{105.988\ g/mol}=0.0594256\ mol$

因此 Na_2SO_4 的分子量为$\frac{8.4380\ g\ Na_2SO_4}{0.0594256\ mol\ Na_2SO_4}=141.993\ g/mol$

可得 2mol Na 和 4mol O 为 $2(22.990u)+4(15.999\ u)=109.976\ u$

硫的原子量为$(141.993\ u)-(109.976\ u)=32.017\ u$

4.66 12.5843 g $ZrBr_4$ 溶解后经若干化学步骤处理，所有的溴化物以 AgBr 的形式沉淀下来。

AgBr 中的银为 13.2160g。银和溴的原子量分别为 107.868 和 79.904。此实验得到的 Zr 的原子量为多少？

解答 $(13.2160\ \text{g Ag})\left(\frac{1\ \text{mol Ag}}{107.868\ \text{g Ag}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Br}}{\text{mol Ag}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol ZrBr}_4}{4\ \text{mol Br}}\right)=0.030630\ \text{mol ZrBr}_4$

$\frac{12.5843\ \text{g}}{0.030630\ \text{mol}}=410.8\ \text{g/mol ZrBr}_4 \qquad 410.8-4(79.904)=91.2\ \text{g/mol}$

4.67 求下列物质含有多少摩尔原子：(a) 32.7 g Zn (b) 7.09g Cl (c) 95.4g Cu (d) 4.31g Fe (e) 0.378 g S

解答 (a) $(32.7\ \text{g Zn})\left(\frac{1\ \text{mol Zn}}{65.4\ \text{g Zn}}\right)=0.500\ \text{mol Zn}$

(b) $(7.09\ \text{g Cl})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}}{35.45\ \text{g Cl}}\right)=0.200\ \text{mol Cl}$

(c) $(95.4\ \text{g Cu})\left(\frac{1\ \text{mol Cu}}{63.55\ \text{g Cu}}\right)=1.50\ \text{mol Cu}$

(d) $(4.31\ \text{g Fe})\left(\frac{1\ \text{mol Fe}}{55.85\ \text{g Fe}}\right)=0.0772\ \text{mol Fe}$

(e) $(0.378\ \text{g S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32.06\ \text{g S}}\right)=0.0118\ \text{mol S}$

4.68 一个分子 (a) CH_3OH (b) $C_{60}H_{122}$ (c) $C_{1200}H_{2000}O_{1000}$ 的质量为多少？

解答 (a) $12.0+4.0+16.0=32.0\ \text{g/mol} \qquad \frac{32.0\ \text{g/mol}}{6.02\times10^{23}\ \text{分子/mol}}=5.32\times10^{-23}\ \text{g/分子}$

(b) $60(12.0)+122(1.0)=842\ \text{g/mol} \qquad \frac{842\ \text{g/mol}}{6.02\times10^{23}\ \text{分子/mol}}=1.40\times10^{-21}\ \text{g/分子}$

(c) $\frac{32\,400\ \text{g/mol}}{6.02\times10^{23}\ \text{分子/mol}}=5.38\times10^{-20}\ \text{g/分子}$

4.69 (a) 24.5 g H_2SO_4 (b) 4.00g O_2 的物质的量为多少？

解答 (a) $(24.5\ \text{g H}_2\text{SO}_4)\left(\frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{98.0\ \text{g H}_2\text{SO}_4}\right)=0.250\ \text{mol H}_2\text{SO}_4$

(b) $(4.00\ \text{g O}_2)\left(\frac{1\ \text{mol O}_2}{32.0\ \text{g O}_2}\right)=0.125\ \text{mol O}_2$

注意：O_2 的分子量为 32.0g/mol。

4.70 (a) 107.0 g $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ 中有多少摩尔 Ba 和 Cl？(b) 等量 $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ 中有多少个水分子？

解答 (a) $[107.0\ \text{g Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\left(\frac{1\ \text{mol Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}{322\ \text{g Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}\right)=0.332\ \text{mol}$

该化合物含 0.332mol Ba 和 0.664mol Cl，0.332mol H_2O。

(b) $(0.332\ \text{mol H}_2\text{O})\left(\frac{6.02\times10^{23}\ \text{分子}}{\text{mol}}\right)=2.00\times10^{23}\ \text{分子 H}_2\text{O}$

4.71 (a) 1mol 黄铁矿 FeS_2 (b) 1.00kg FeS_2 中各含多少摩尔 Fe 和 S？(c) 1.00kg FeS_2 中含多少千克 S？

解答 (a) 1 mol Fe 和 2 mol S

(b) $(1.00\ \text{kg FeS}_2)\left(\frac{10^3\ \text{g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol FeS}_2}{120\ \text{g FeS}_2}\right)=8.33\ \text{mol FeS}_2$ 含 8.33mol Fe 和 16.7 mol S

(c) $(16.7\ \text{mol S})\left(\frac{32.06\ \text{g S}}{\text{mol S}}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}}{10^3\ \text{g}}\right)=0.535\ \text{kg S}$

4.72 0.400 mol H_2S 中有 (a) 多少克 H_2S (b) 多少摩尔 H 和 S (c) 多少克 H 和 S (d) 多少 H_2S 分子 (e) 0.400mol H_2S 中有多少 H 原子和 S 原子？

解答 H 的原子量为 1.01，S 的原子量为 32.06，H_2S 的分子量为 $2(1.01)+32.06=34.08$

注意：不必将分子量表达至 0.01 u，尽管原子量有效数字可以达到这一步。因为此问题中制约因素是 $n(H_2S)$，其有效数字为 400 分之一，分子量 34.08（表示至 3000 分之一以上）是比较合适的。

(a) 化合物克数＝摩尔数×1 摩尔化合物质量

$$H_2S\ \text{克数}=0.400\ \text{mol}\times34.08\ \text{g/mol}=13.63\text{g H}_2\text{S}$$

(b) 1mol H_2S 中含 2mol H 和 1mol S。所以 0.4000mol H_2S 含

$$0.400 \times 2 = 0.800\text{mol H 和 } 0.400\text{mol S}$$

(c) 元素的克数＝摩尔数×1 摩尔元素质量

$$\text{H 的克数} = 0.800\text{mol} \times 1.008\text{g/mol} = 0.806\text{g H}$$

$$\text{S 的克数} = 0.400\text{ mol} \times 32.06\text{g/mol} = 12.82\text{g S}$$

(d) 分子数＝摩尔数×1 摩尔分子数

$$= 0.400\text{mol} \times 6.02 \times 10^{23}\text{ 分子/mol} = 2.41 \times 10^{23}\text{ 分子}$$

(e) 元素的原子数＝摩尔数×每摩尔原子数

$$\text{H 原子数} = 0.800\text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23}\text{ 原子/mol} = 4.82 \times 10^{23}\text{ H 原子}$$

$$\text{S 原子数} = 0.400\text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23}\text{ 原子/mol} = 2.41 \times 10^{23}\text{ S 原子}$$

4.73 (a) 10.02g 钙,(b) 92.91g 磷中有多少摩尔原子？(c) 如果磷的分子式为 P_4，92.91g 磷中有多少摩尔磷原子？(d) 92.91g 磷中有多少个原子？(e) 92.91g 磷中有多少磷分子？

解答 Ca 和 P 的原子量分别为 40.08 和 30.974，因此 1mol Ca = 40.08g Ca，1mol P = 30.974g P

(a)
$$n(\text{Ca}) = \frac{\text{Ca 质量}}{\text{AW(Ca)}} = \frac{10.02\text{g}}{40.08\text{ g/mol}} = 0.250\text{ mol Ca 原子}$$

(b)
$$n(\text{P}) = \frac{\text{P 质量}}{\text{AW(P)}} = \frac{92.91\text{ g}}{30.974\text{ g/mol}} = 3.000\text{ mol P 原子}$$

(c)
$$\text{MW}(P_4) = 4 \times 30.974 = 123.90$$

$$n(P_4) = \frac{P_4\text{ 质量}}{\text{MW}(P_4)} = \frac{92.91\text{ g}}{123.90\text{ g/mol}} = 0.7500\text{mol } P_4\text{ 分子}$$

(d)
$$\text{P 的原子数} = 3.000\text{mol} \times 6.023 \times 10^{23}\text{原子/mol} = 1.807 \times 10^{24}\text{原子 P}$$

(e)
$$P_4\text{ 的分子数} = 0.7500\text{mol} \times 6.023 \times 10^{23}\text{分子/mol} = 4.517 \times 10^{23}\text{分子 } P_4$$

4.74 (a) 9.540g SO_2 (b) 85.16gNH_3 (c) 25.02g $TiS_{1.85}$ 中各物质各有多少摩尔？

解答 原子量分别为：S，32.06 O，16.00 N，14.007 H，1.008 Ti，47.90

(a)
$$SO_2\text{ 的物质的量} = \frac{SO_2\text{ 的质量}}{\text{每摩尔 } SO_2\text{ 的质量}} = \frac{9.540\text{ g}}{64.06\text{ g/mol}} = 0.1489\text{ mol } SO_2$$

(b)
$$NH_3\text{ 的物质的量} = \frac{NH_3\text{ 的质量}}{\text{每摩尔 } NH_3\text{ 的质量}} = \frac{85.16\text{ g}}{17.031\text{ g/mol}} = 5.000\text{ mol } NH_3$$

(c) 硫化钛属于相对较少的一类非化学计量性固体化合物，它的结构使其组成有一定的变化，钛和硫原子的实际比率可以变化 10%，主要取决于制备过程。这里的分子式只是其中一种。物质的量的概念既可应用于分子数为整数的分子也可应用于分子数为小数的分子。

$$TiS_{1.85}\text{的物质的量} = \frac{TiS_{1.85}\text{的质量}}{\text{每摩尔 } TiS_{1.85}\text{的质量}} = \frac{25.02\text{ g}}{107.21\text{ g/mol}} = 0.2334\text{ mol } TiS_{1.85}$$

4.75 计算 200g $Cu(C_2H_3O_2)_2$ 的物质的量？

解答
$$(200\text{ g})\left(\frac{1\text{ mol}}{182\text{ g}}\right) = 1.10\text{ mol}$$

4.76 验证某元素 X 服从倍比定律。已知 X 的氧化物的形式中 X 的百分含量分别为 77.4%，63.2%，69.6%和 72.0%。

解答 四种化合物中，每(6/1.72)g O，存在 12g X，6g X，8g X 和 9g X。化合物中 X 和 O 的质量比为整数，它们服从倍比定律。

	除以 1.72	乘以 6
$\frac{77.4\text{ g X}}{22.6\text{ g O}} = 3.42\text{ g X/g O}$	1.99	12
$\frac{63.2\text{ g X}}{36.8\text{ g O}} = 1.72\text{ g X/g O}$	1.00	6
$\frac{69.6\text{ g X}}{30.4\text{ g O}} = 2.29\text{ g X/g O}$	1.33	8
$\frac{72.0\text{ g X}}{28.0\text{ g O}} = 2.57\text{ g X/g O}$	1.49	9

4.77 一元素 X 与氯形成三种不同的二元化合物，氯含量分别为 59.68%，68.95%，74.75%。说明这些数据满足倍比定律。

解 根据倍比定律，在化合物系列中，元素与固定量的第二元素相结合，该元素的量与该固定量的比值为一整数。我们固定 X 或 Cl 的质量，计算另一元素的相对含量。一旦决定后，我们可以将任何量作为固定量。

下表设每一种化合物为 100g。每一种化合物中 X 的百分含量为 100 减去 Cl 的百分含量。

化合物 A	化合物 B	化合物 C
59.68 g Cl	68.95 g Cl	74.75 g Cl
40.32 g X	31.05 g X	25.25 g X
100.00 g A	100.00 g B	100.00 g C

下面，计算每种化合物中与 1.0000 g Cl 化合的元素 X 的数量。如化合物 A，该量为 100g A 中的量的1/59.68，即与 59.68g Cl 化合。通常可用在特定化合物中两个元素量的固定关系来描述：

$$m(\mathrm{X})=(1.0000\ \mathrm{g\ Cl})\left(\frac{40.32\ \mathrm{g\ X}}{59.68\ \mathrm{g\ Cl}}\right)=0.6756\ \mathrm{g\ X}$$

同理，对于化合物 B 和 C：

$$m(\mathrm{X})=(1.0000\ \mathrm{g\ Cl})\left(\frac{31.05\ \mathrm{g\ X}}{68.95\ \mathrm{Cl}}\right)=0.4503\ \mathrm{g\ X}$$

$$m(\mathrm{X})=(1.0000\ \mathrm{g\ Cl})\left(\frac{25.25\ \mathrm{g\ X}}{74.75\ \mathrm{g\ Cl}}\right)=0.3378\ \mathrm{g\ X}$$

如果三个量都除以其中最小的量，三种情况下 X 的相对量不受影响，即

$$0.6756:0.4503:0.3378=\frac{0.6756}{0.3378}:\frac{0.4503}{0.3378}:\frac{0.3378}{0.3378}=2.000:1.333:1.000$$

这些相对量表示为整数形式，在分析精度内，为 6∶8∶3。

一旦选择 X 为固定量，另一个量就可求出。例如：计算每一化合物中与 1.0000gX 化合的 Cl 的量：

$$m(\mathrm{Cl})=(1.0000\ \mathrm{g\ X})\left(\frac{59.68\ \mathrm{g\ Cl}}{40.32\ \mathrm{g\ X}}\right)=1.480\ \mathrm{g\ Cl}$$

$$m(\mathrm{Cl})=(1.0000\ \mathrm{g\ X})\left(\frac{68.95\ \mathrm{g\ Cl}}{31.05\ \mathrm{g\ X}}\right)=2.221\ \mathrm{g\ Cl}$$

$$m(\mathrm{Cl})=(1.0000\ \mathrm{g\ X})\left(\frac{74.75\ \mathrm{g\ Cl}}{25.25\ \mathrm{g\ X}}\right)=2.960\ \mathrm{g\ Cl}$$

$$1.480:2.221:2.960=\frac{1.480}{1.480}:\frac{2.221}{1.480}:\frac{2.960}{1.480}=1.000:1.501:2.000$$

这些量的相对值也是较小的整数比，即 2、3、4，再次证实了倍比定律。

4.78 电解 1.5276g $CdCl_2$ 样品，经过电解使其转化为金属镉和不含镉的产物。金属镉质量为 0.9367g，氯的原子量为 35.453。求此实验中得到的镉原子量为多少？

解 $CdCl_2$ 的质量 = 1.5276g

$CdCl_2$ 中 Cd 的质量 = 0.9367g　　$n(\mathrm{Cl})=\dfrac{0.5909\ \mathrm{g}}{35.453\ \mathrm{g/mol}}=0.016667\ \mathrm{mol}$

$CdCl_2$ 中 Cl 的质量 = 0.5909g

从分子式 $CdCl_2$ 可见，Cd 的物质的量为 Cl 的物质的量的一半。

$$n(\mathrm{Cd})=\frac{1}{2}n(\mathrm{Cl})=\frac{1}{2}(0.016667)=0.008333\ \mathrm{mol}$$

原子量为每摩尔的质量：

$$\mathrm{AW(Cd)}=\frac{0.9367\ \mathrm{g}}{0.008333\ \mathrm{mol}}=112.41\ \mathrm{g/mol}$$

4.79 用化学方法确定钒原子量的实验中，2.8934g 纯 $VOCl_3$ 经一系列化学反应将氯全部转化为 AgCl，AgCl 重 7.1801g。假定 Ag 和 Cl 的原子量分别为 107.868 和 35.453，钒的原子量实验值为多少？

解 此题与 4.78 题类似，只不过 n(Cl)需从 n(AgCl)来获得。$VOCl_3$ 的 3 个 Cl 原子与 3 个 AgCl 分子相当，分子量为 143.321(107.868 与 35.453 的和)

$$n(\mathrm{AgCl})=\frac{7.1801\ \mathrm{g}}{143.321\ \mathrm{g/mol}}=0.050098\ \mathrm{mol}$$

从分子式 AgCl 得

$$n(Cl)=n(AgCl)=0.050098\ mol\ Cl$$

同理，从分子式 $VOCl_3$ 得

$$n(V)=\frac{1}{3}n(Cl)=\frac{1}{3}(0.050098)=0.016699\ mol\ V$$

为了得到已知质量的样品 $VOCl_3$ 中钒的质量，须将氯和氧的质量扣除。设任何物质或化学组分 X 的质量为 $m(X)$；则

$$m(X)=n(X)\times FW(X)，这里 FW(X)为 X 的分子式量$$

$$m(Cl)=n(Cl)\times AW(Cl)=(0.050098\ mol)(35.453\ g/mol)=1.7761\ g\ Cl$$

注意分子式 $VOCl_3$ 中，

$$n(O)=n(V)$$

$$m(O)=n(O)\times AW(O)=(0.016699\ mol)(15.999\ g/mol)=0.2672\ g\ O$$

相减：

$$m(V)=m(VOCl_3)-m(O)-m(Cl)$$
$$=(2.8934-0.2672-1.7761)g=0.8501\ g$$

得到

$$AW(V)=\frac{m(V)}{n(V)}=\frac{0.8501\ g}{0.016699\ mol}=50.91\ g/mol$$

4.80 某自来水含 0.10ppb[1]（十亿分之一）三氯甲烷 $CHCl_3$，则 0.05mL 该水中含多少个 $CHCl_3$ 分子。

解答 $(0.050\ mL水)\left(\frac{1.0\ g水}{mL水}\right)\left(\frac{0.10\ g\ CHCl_3}{10^9\ g水}\right)\left(\frac{1\ mol\ CHCl_3}{119.5\ g\ CHCl_3}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}分子}{mol}\right)$
$=2.5\times10^{10}分子$

4.81 2.00mol 碳酸钙（分子量为 100）的体积为 67.0mL，它的密度为多少？

解答 $(2.00\ mol)\left(\frac{100\ g}{mol}\right)=200\ g$　　$d=\frac{200\ g}{67.0\ mL}=2.99\ g/mL$

4.82 多少吨 $Ca_3(PO_4)_2$ 与碳和砂在电解炉中反应得到 1.00t 磷？

解答 分子式 $Ca_3(PO_4)_2$ 表明 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$[310.2g $Ca_3(PO_4)_2$]含有 2 mol P(2×30.97 g=61.94 g P)。

然后，将克化为吨：

$$Ca_3(PO_4)_2 的质量=(1.00\ t\ P)\left(\frac{310.2t\ Ca_3(PO_4)_2}{61.94t\ P}\right)=5.01t\ Ca_3(PO_4)_2$$

4.83 (a) 500kg 硫能制取多少 H_2SO_4？(b) 由 1.000kg H_2SO_4 可制多少千克芒硝 $Na_2SO_4\cdot10H_2O$？

解答 (a) 分子式 H_2SO_4 表明 1mol S(32.06gS)可得 1 mol H_2SO_4(98.08 g H_2SO_4)

由于任意两种组分的比率与质量单位无关，则

$$H_2SO_4 的质量=(500\ kg\ S)\left(\frac{98.08\ kg\ H_2SO_4}{32.06\ kg\ S}\right)=1530\ kg\ H_2SO_4$$

(b) 由于每种物质含一个(SO_4)基团，故 1 mol H_2SO_4(98.08 g H_2SO_4)可得 1 mol $Na_2SO_4\cdot10H_2O$(322.2 g $Na_2SO_4\cdot10H_2O$)，则

$$Na_2SO_4\cdot10H_2O 的质量=(1.000\ kg\ H_2SO_4)\left(\frac{322.2\ kg\ Na_2SO_4\cdot10H_2O}{98.08\ kg\ H_2SO_4}\right)$$
$$=3.285\ kg\ Na_2SO_4\cdot10H_2O$$

4.84 一定量的 $Ca(NO_3)_2$ 中含 20.0g 氮，那么含钙多少克？

解答 含 20.0g 氮的 $Ca(NO_3)_2$ 量没有必要求出来，一个化合物中两种组分的关系可直接从分子式中得到。

$$Ca 的质量=(20.0\ g\ N)\left(\frac{1\ mol\ Ca}{2\ mol\ N}\right)=(20.0\ g\ N)\left(\frac{40.0\ g\ Ca}{2\times14.0\ g\ N}\right)=28.6\ g\ Ca$$

4.85 某过程涉及分析不溶性络合物 $Mo_4O_3(C_2O_4)_3\cdot12H_2O$ 溶液中草酸的含量。(a)如果生成 1mol 络合物需 3mol 草酸参加反应，1g 草酸 $H_2C_2O_4$ 可形成多少克该络合物？

1) 非法定单位。——译者注

(b)与1g草酸反应生成的络合物中含有多少钼?

解 草酸的分子量为90.0g/mol。1g为(1/90.0)mol,能生成(1/270)mol络合物。络合物的分子量为912g/mol。

4Mo	4(95.94)=383.8 u	(a) (912 g/mol)(1/270)mol=3.38 g络合物
27O	27(16.0)=432.0	(b) (3.38 g络合物)$\left(\frac{384\ u}{912\ u}\right)$=1.42 g Mo
6C	6(12.0)= 72.0	
24H	24(1.0) = 24.0	
总量	=911.8 u	

4.3 实验式

注意:在实验式的计算中,至少使用三位有效数字。

4.86 分子式 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 的写法有歧义,用括号改写。

解 $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$

4.87 下列分子式中各元素的原子数分别为多少?

(a) $NaC_2H_3O_2 \cdot Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$

(b) $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$

(c) $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

解 (a) 1 Na,1 Mg, 3 U,18 C,39 H,30 O (b) 3 N, 12 H, 1 P, 40 O,12 Mo

(c) 1 Fe,2 S, 14 O, 2 N, 20 H

4.88 一化合物含氧60.0%,硫40.0%(质量百分比),写出该化合物的实验式。

解 由于样品中各部分的质量都未给出,可任意选择总量。为计算方便,不妨设样品为100g,这样化合物中每一元素的质量便为它的百分含量。

则 $\frac{60.0\ g\ O}{16.0\ g\ O/mol\ O}=3.75\ mol\ O \qquad \frac{40.0\ g\ S}{32.0\ g\ S/mol\ S}=1.25\ mol\ S$

分子式总是按原子的整数个数来表示,物质的量之比必然为整数。为获得整数比,将各元素的物质的量相除,以最小量表示:

$$\frac{3.75\ mol\ O}{1.25\ mol\ S}=\frac{3.00\ mol\ O}{1.00\ mol\ S}$$

3mol氧原子与1mol硫原子的比是与分子式 SO_3 相对应的。

4.89 经分析,某碳氢化合物的百分组成为C=85.63%,H=14.37%,试确定其实验式。

解 设化合物为100g

E	m(E)	AW(E)	$n(E)=\frac{m(E)}{AW(E)}$	$\frac{n(E)}{7.129\ mol}$
C	85.63 g	12.011 g/mol	7.129 mol	1.000
H	14.37 g	1.008 g/mol	14.26 mol	2.000

这里,E为元素;m(E)为每100g化合物的元素质量;AW(E)为元素原子量;n(E)为每100g化合物中元素的量。

n(E)除以n(C)相当于求每一个碳原子相对应的其他元素的原子数。H与C原子数之比为2∶1。因此,实验式为 CH_2(分子式可能为 C_2H_4,C_3H_6,C_4H_8 等,其组成的百分含量与 CH_2 相同,但对实验式而言,应该选择最小整数比)。

4.90 经分析,某化合物各组成元素的百分含量为K=26.57%,Cr=35.36%,O=38.07%。试确定该化合物的实验式。

解 设化合物为100g,列表求解:

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
E	$m(\text{E})$	AW(E)	$n(\text{E})=\frac{m(\text{E})}{\text{AW(E)}}$	$\frac{n(\text{E})}{0.6800\ \text{mol}}$	$\frac{n(\text{E})}{0.6800\ \text{mol}}\times 2$
K	26.57 g	39.10 g/mol	0.6800 mol	1.000	2
Cr	35.36 g	52.00 g/mol	0.6800 mol	1.000	2
O	38.07 g	16.00 g/mol	2.379 mol	3.499	7

与 4.89 题相比，第 5 列中的数字不都是整数，为了满足 Dalton 原子理论的基本原理，化合物中两个元素原子数比必须等于小整数的比。考虑实验和计算的不确定性，在第 5 列我们在允许误差范围内，把氧的 3.499 看作 3.500 或$\frac{7}{2}$（小整数的比）。通过这种方法舍入和第 5 列中每项乘以 2，我们得到正确表示化合物中原子相对数目的最小整数，如表中第 6 列所示。分子式因此为 $K_2Cr_2O_7$。

4.91 某铁氧化合物中含 Fe=69.94%，O=30.06%，只使用一位有效数字写出实验式。使用三位有效数字重新计算其结果。并对该结果进行评价。

解答

	一位有效数字	三位有效数字
$(69.94\ \text{g Fe})\left(\frac{1\ \text{mol Fe}}{55.85\ \text{g Fe}}\right)$	= 1 mol Fe	1.25 mol Fe
$(30.06\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right)$	= 2 mol O	1.88 mol O
摩尔比$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{1.88}{1.25}=\frac{1.50}{1.00}=\frac{3}{2}$
实验式	FeO_2（不正确）	Fe_2O_3（正确）

使用一位有效数字引起大的舍入错误，导致错误的实验式。

4.92 杀虫剂 DDT 各组成元素的质量百分比为 47.5%C，2.54%H，50.0%Cl。写出 DDT 的实验式。

解答 $\frac{47.5\ \text{g C}}{12.0\ \text{g/mol}}=3.95\ \text{mol C}$　$\frac{2.54\ \text{g H}}{1.008\ \text{g/mol}}=2.52\ \text{mol H}$　$\frac{50.0\ \text{g Cl}}{35.5\ \text{g/mol}}=1.41\ \text{mol Cl}$

氯的物质的量最小，对每摩尔氯有：

$$\frac{3.95\ \text{mol C}}{1.41\ \text{mol Cl}}=2.80\ \text{mol C/mol Cl}\quad \frac{2.52\ \text{mol H}}{1.41\ \text{mol Cl}}=1.79\ \text{mol H/mol Cl}$$

分析数据不应该存在 10%的误差，因此比例 1.79∶1 不应四舍五入为 2∶1。然而，每摩尔氯与所对应的其他元素的原子个数比应为整数：

$$\frac{\text{mol C}}{\text{mol Cl}}=\frac{2.80}{1.00}=\frac{2.80\times5}{1.00\times5}=\frac{14.0\ \text{mol C}}{5.00\ \text{mol Cl}}\quad \frac{\text{mol H}}{\text{mol Cl}}=\frac{1.79}{1.00}=\frac{1.79\times5}{1.00\times5}=\frac{8.95\ \text{mol H}}{5.00\ \text{mol Cl}}$$

最后一个比例近似为 9∶5，14∶9∶5 与分子式 $C_{14}H_9Cl_5$ 相对应。

4.93 2.500g 样品铀在空气中加热，得到的氧化物质量为 2.949g。写出该氧化物的实验式。

解答 2.949g 氧化物含 2.500g U 和 0.449g O。2.949g 氧化物中，每摩尔铀原子对应 2.672 mol 氧原子，最小公倍数为 3。

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{U})}=\frac{2.672\ \text{mol O}}{1.000\ \text{mol U}}=\frac{3(2.672\ \text{mol O})}{3(1.000\ \text{mol U})}=\frac{8.02\ \text{mol O}}{3.00\ \text{mol U}}$$

实验式为 U_3O_8。

必须重视在计算过程中使用的有效数字与分析精度要求相适应。如果比例为 2.67∶1，乘以 2 为 5.34∶2，四舍五入为 5∶2 就会得到错误的实验式。在对氧的分析中假定在 500 当中有 34 的误差是不合适的。氧的质量 0.449g 表示在 500 当中只允许有少量误差。当使用公倍数 3，所得的 8.02 四舍五入为 8，即假设在 800 当中有 2 的误差；此误差是合理的。

4.94 某氮氧化物含 30.4%N。写出其实验式。

解 $(30.4\ g\ N)\left(\frac{1\ mol\ N}{14.0\ g\ N}\right)=2.17\ mol\ N$ $(69.6\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=4.35\ mol\ O$

物质的量比为 1∶2,实验式为 NO_2。

4.95 甲硼烷(只含硼和氢的化合物)经分析,硼含量为 88.45%。写出其实验式。

解 氢的百分含量为 100.00% − 88.455% = 11.55%

$$(88.45\ g\ B)\left(\frac{1\ mol\ B}{10.81\ g\ B}\right)=8.182\ mol\ B \qquad (11.55\ g\ H)\left(\frac{1\ mol\ H}{1.008\ g\ H}\right)=11.46\ mol\ H$$

$$\frac{8.182\ mol\ B}{8.182}=1.00\ mol\ B \qquad \frac{11.46\ mol\ H}{8.182}=1.40\ mol\ H$$

乘以 5 得到整数比 5∶7,实验式为 B_5H_7。

4.96 写出具有如下组成的化合物的最简式:Cr = 26.52%,S=24.52%,O=48.96%。

解 $(26.52\ g\ Cr)\left(\frac{1\ mol\ Cr}{52.0\ g\ Cr}\right)=0.510\ mol\ Cr$ $(24.52\ g\ S)\left(\frac{1\ mol\ S}{32.06\ g\ S}\right)=0.765\ mol\ S$

$$(48.96\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=3.06\ mol\ O$$

除以 0.510,然后乘以 2 得整数比 2∶3∶12,实验式为 $Cr_2S_3O_{12}$ 或 $Cr_2(SO_4)_3$。

4.97 一化合物含 63.1%C,11.92%H,24.97%F,写出其实验式。

解 $(63.1\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=5.26\ mol\ C$ $(11.92\ g\ H)\left(\frac{1\ mol\ H}{1.008\ g\ H}\right)=11.8\ mol\ H$

$$(24.97\ g\ F)\left(\frac{1\ mol\ F}{19.0\ g\ F}\right)=1.31\ mol\ F$$

除以 1.31 得到整数比 4∶9∶1,实验式为 C_4H_9F。

4.98 一化合物含 21.6%Na,45.1%O,33.3%Cl,写出其实验式。

解 注意:计算的是化合物中 Cl 和 O 原子的摩尔数,这些元素单质为二原子分子,与我们所计算的问题无关。

$$(21.6\ g\ Na)\left(\frac{1\ mol\ Na}{23.0\ g\ Na}\right)=0.939\ mol\ Na \qquad (33.3\ g\ Cl)\left(\frac{1\ mol\ Cl}{35.45\ g\ Cl}\right)=0.939\ mol\ Cl$$

$$(45.1\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=2.82\ mol\ O$$

$$\frac{0.939\ mol\ Na}{0.939}=1.00\ mol\ Na \qquad \frac{0.939\ mol\ Cl}{0.939}=1.00\ mol\ Cl \qquad \frac{2.82\ mol\ O}{0.939}=3.00\ mol\ O$$

物质的量比为 1∶1∶3,实验式为 $NaClO_3$。

4.99 1.010g 锌蒸气在空气中燃烧得到 1.257g 氧化物。求该氧化物的实验式。

解 化合物中氧的质量为

$$1.257\ g-1.010\ g=0.247\ g\ O$$

$$(1.010\ g\ Zn)\left(\frac{1\ mol\ Zn}{65.38\ g\ Zn}\right)=0.0154\ mol\ Zn \qquad (0.247\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=0.0154\ mol\ O$$

物质的量比为 1∶1,实验式为 ZnO。

4.100 一纯化合物样品含 2.04g 钠原子,2.65×10^{22} 个碳原子,0.132mol 氧原子,试写出其实验式(注意转换为物质的量)?

解

$$(2.04\ g\ Na)\left(\frac{1\ mol\ Na}{23.0\ g\ Na}\right)=0.0887\ mol\ Na$$

$$(2.65\times10^{22}\ C\ 原子)\left(\frac{1\ mol\ C}{6.02\times10^{23}\ C\ 原子}\right)=0.0440\ mol\ C$$

又已知含 0.132mol 氧,各物质的量除以 0.0040,得到 2∶1∶3,实验式为 Na_2CO_3。

4.101 写出具有下列组成的物质的实验式:(a) Fe = 63.53%, S=36.47% (b) Fe = 46.55%,S=53.45% (c) Fe = 53.73%, S=46.27%

解 (a) $(63.53\ g\ Fe)\left(\frac{1\ mol\ Fe}{55.85\ g\ Fe}\right)=1.138\ mol\ Fe$ $(36.47\ g\ S)\left(\frac{1\ mol\ S}{32.06\ g\ S}\right)=1.138\ mol\ S$

各摩尔数除以 1.138 得到 1∶1,实验式为 FeS。

(b) $(46.55\ g\ Fe)\left(\frac{1\ mol\ Fe}{55.85\ g\ Fe}\right)=0.8335\ mol\ Fe$ $(53.45\ g\ S)\left(\frac{1\ mol\ S}{32.06\ g\ S}\right)=1.667\ mol\ S$

$$\frac{0.8335\ \text{mol Fe}}{0.8335}=1\ \text{mol Fe}\qquad \frac{1.667\ \text{mol S}}{0.8335}=2\ \text{mol S}$$

物质的量比为1∶2,实验式为FeS_2。

(c) $(53.73\ \text{g Fe})\left(\frac{1\ \text{mol Fe}}{55.85\ \text{g Fe}}\right)=0.9620\ \text{mol Fe}\quad (46.27\ \text{g S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32.06\ \text{g S}}\right)=1.443\ \text{mol S}$

$$\frac{0.9620\ \text{mol Fe}}{0.9620}=1\ \text{mol Fe}\qquad \frac{1.443\ \text{mol S}}{0.9620}=1.5\ \text{mol S}$$

物质的量比为1∶1.5=2∶3,实验式为Fe_2S_3。

4.102 丁二烯聚合反应中使用的催化剂各组成元素含量为23.3%Co,25.3%Mo,51.4%Cl,该催化剂的实验式是什么?

解答

$$(23.3\ \text{g Co})\left(\frac{1\ \text{mol Co}}{58.9\ \text{g Co}}\right)=0.396\ \text{mol Co}$$

$$(25.3\ \text{g Mo})\left(\frac{1\ \text{mol Mo}}{95.94\ \text{g Mo}}\right)=0.264\ \text{mol Mo}$$

$$(51.4\ \text{g Cl})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}}{35.45\ \text{g Cl}}\right)=1.45\ \text{mol Cl}$$

各摩尔数除以0.264得到物质的量比为1.5∶1.0∶5.5,即3∶2∶11,实验式为$Co_3Mo_2Cl_{11}$。

4.103 (a)一化合物含23.3%Mg,30.7%S,46.0%O,试写出其实验式。(b)命名该化合物。

解答 (a) $(23.3\ \text{g Mg})\left(\frac{1\ \text{mol Mg}}{24.3\ \text{g Mg}}\right)=0.959\ \text{mol Mg}\quad (30.7\ \text{g S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32.1\ \text{g S}}\right)=0.956\ \text{mol S}$

$$(46.0\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right)=2.88\ \text{mol O}$$

除以其中最小的数得到比例1mol Mg∶1mol S∶3molO,实验式为$MgSO_3$。

(b) 该化合物为亚硫酸镁。因为离子化合物不能形成分子,故我们用实验式来表示它。该化合物中含有ⅡA族金属,显然具有离子性,并且SO_3^{2-}与Mg^{2+}电荷平衡。

4.104 7.30g铁粉和6.30g硫粉完全反应,所形成化合物的实验式是什么?

解答 $(7.30\ \text{g Fe})\left(\frac{1\ \text{mol Fe}}{55.85\ \text{g Fe}}\right)=0.131\ \text{mol Fe}\qquad (6.30\ \text{g S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32.06\ \text{g S}}\right)=0.197\ \text{mol S}$

除以最小一个数:

$$\frac{0.131\ \text{mol Fe}}{0.131}=1.0\ \text{mol Fe}\qquad \frac{0.197\ \text{mol S}}{0.131}=1.5\ \text{mol S}$$

乘以2得到整数比2mol Fe∶3mol S,实验式为Fe_2S_3。

4.105 一化合物含1.8%H,56.1%S,42.1%O,试写出其实验式。

解答 $(1.8\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.0\ \text{g H}}\right)=1.8\ \text{mol H}\qquad (56.1\ \text{g S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32.1\ \text{g S}}\right)=1.75\ \text{mol S}$

$$(42.1\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right)=2.63\ \text{mol O}$$

除以最小一个数,得

1.0 mol H　　1.0 mol S　　1.5 mol O

乘以2得到整数比2mol H∶2mol S∶3mol O,实验式为$H_2S_2O_3$。

4.106 某化合物中含碳52.9%,剩余部分为氧,写出该化合物的实验式。

解答 $(52.9\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.0\ \text{g C}}\right)=4.41\ \text{mol C}\qquad (47.1\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right)=2.94\ \text{mol O}$

$$\frac{4.41\ \text{mol C}}{2.94}=1.50\ \text{mol C}\ \ (\times 2=3\ \text{mol C})\qquad \frac{2.94\ \text{mol O}}{2.94}=1.00\ \text{mol O}\ \ (\times 2=2\ \text{mol O})$$

实验式为C_3O_2。

4.107 某化合物含40.6%碳,5.1%氢,54.2%氧,写出其实验式。根据这些数据,该化合物可能的分子式是什么?

解答 100g化合物中含:

$$(40.6\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.0\ \text{g C}}\right)=3.38\ \text{mol C}\qquad (5.1\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.0\ \text{g H}}\right)=5.1\ \text{mol H}$$

$$(54.2\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right)=3.39\ \text{mol O}$$

物质的量比为

$$\frac{3.38}{3.38}=1.0\ \text{mol C} \qquad \frac{5.1}{3.38}=1.5\ \text{mol H} \qquad \frac{3.39}{3.38}=1.0\ \text{mol O}$$

物质的量比乘以 2

$$1.0\times2=2\ \text{mol C} \quad 1.5\times2=3\text{mol H} \quad 1.0\times2=2\ \text{mol O}$$

实验式为 $C_2H_3O_2$。可能的分子式为 $C_2H_3O_2$ 的倍数，如：$C_2H_3O_2$，$C_4H_6C_4$，$C_6H_9O_2$…
就目前的数据不能确定分子式为哪一个。

4.108 某砷氧化物中含 75.74%As。试写出该化合物的实验式。

解 $(75.74\ \text{g As})\left(\frac{1\ \text{mol As}}{74.92\ \text{g As}}\right)=1.011\ \text{mol As} \qquad (24.26\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.00\ \text{g O}}\right)=1.516\ \text{mol O}$

$$\frac{1.516\ \text{mol O}}{1.011\ \text{mol As}}=\frac{1.50\ \text{mol O}}{1\ \text{mol As}}=\frac{3\ \text{mol O}}{2\ \text{mol As}}$$

实验式为 As_2O_3。

4.109 3.245g 氯化钛被金属钠还原为金属钛。冲洗掉产物氯化钠，并干燥剩余的金属钛，称重为 0.819g。试写出氯化钛的实验式。

解

$$(3.245\ \text{g})-(0.819\ \text{g})=2.426\ \text{g Cl}$$

$$(0.819\ \text{g Ti})\left(\frac{1\ \text{mol Ti}}{47.9\ \text{g Ti}}\right)=0.0171\ \text{mol Ti} \qquad (2.426\ \text{g Cl})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}}{35.45\ \text{g Cl}}\right)=0.0684\ \text{mol Cl}$$

$$\frac{0.0171\ \text{mol Ti}}{0.0171}=1.00\ \text{mol Ti} \qquad \frac{0.0684\ \text{mol Cl}}{0.0171}=4.00\ \text{mol Cl}$$

实验式为 $TiCl_4$。

4.110 经分析，某有机化合物含 47.37%碳和 10.59%氢，其余为氧。该化合物的实验式是什么？

解

$$\text{O 的百分含量}=100.00\%-47.37\%-10.59\%=42.04\%$$

$$(47.37\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{g C}}\right)=3.944\ \text{mol C} \qquad (10.59\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}}\right)=10.51\ \text{mol H}$$

$$(42.04\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.00\ \text{g O}}\right)=2.628\ \text{mol O}$$

$$\frac{3.944\ \text{mol C}}{2.628}=1.501\ \text{mol C} \qquad \frac{10.51\ \text{mol H}}{2.628}=4.000\ \text{mol H} \qquad \frac{2.628\ \text{mol O}}{2.628}=1.000\ \text{mol O}$$

物质的量比为 3∶8∶2，实验式为 $C_3H_8O_2$。

4.111 硫氰酸铁(Ⅲ)$Fe(SCN)_3$ 的水合物含 19.0% H_2O。试写出该水合物的实验式。

解 100g 化合物中含 19.0g H_2O 和 81.0g $Fe(SCN)_3$

$$(19.0\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18.0\ \text{g}\ H_2O}\right)=1.05\ \text{mol}\ H_2O \qquad (81.0\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{230\ \text{g}}\right)=0.352\ \text{mol}\ Fe(SCN)_3$$

每摩尔 $Fe(SCN)_3$ 含 3mol 水，故实验式为 $Fe(SCN)_3 \cdot 3\ H_2O$。

4.112 15.00g 某不稳定水合盐 $Na_2SO_4 \cdot x\ H_2O$ 中含水 7.05g，写出该盐的实验式。

解 水合物是水分子在化合物中与其他组分较弱地结合而形成的化合物。这一类化合物加热可脱水，遇湿可吸水。Na_2SO_4 和 H_2O 可以看作化合物的两个组成，它们的实验式量用原子量来表示。15.00g 不稳定水合盐含 15.00 − 7.05 = 7.95g Na_2SO_4，列表求解比较方便。

X	m(X)	FW(X)	$n(X)=\frac{m(X)}{FW(X)}$	$\frac{n(X)}{0.0559\ \text{mol}}$
Na_2SO_4	7.95 g	142.1 g/mol	0.0559 mol	1.00
H_2O	7.05 g	18.02 g/mol	0.391 mol	6.99

H_2O 和 Na_2SO_4 的物质的量比在允许误差范围内为 7∶1，实验式为 $Na_2SO_4 \cdot 7\ H_2O$。

4.113 1.367g 有机化合物在空气中燃烧得到 3.002g CO_2 和 1.640g H_2O。如果该有机化合物只含 C，H，O，试写出其实验式。

解 找出 CO_2 和 H_2O 的量的关系以便求出燃烧产物中 C 和 H 的量，进而求出原样品中 C 和

H的量。

$$(3.002\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ C}{1mol\ CO_2}\right)=(3.002\ g\ CO_2)\left(\frac{12.01\ g\ C}{44.01\ g\ CO_2}\right)=0.819\ g\ C$$

$$(1.640\ g\ H_2O)\left(\frac{2\ mol\ H}{1\ mol\ H_2O}\right)=(1.640\ g\ H_2O)\left(\frac{2\times1.008\ g\ H}{18.02\ g\ H_2O}\right)=0.1835\ g\ H$$

原样品中氧的量不能从燃烧产物中得到，因为 CO_2 和 H_2O 中的氧仅部分来自化合物，还有一部分来源于燃烧过程中的空气。原样品中氧的量可用差量得到：

$$m(O)=m(\text{有机物})-m(C)-m(H)=(1.367\ g)-(0.819\ g)-(0.184\ g)=0.364\ g$$

现在可用一般的方法求解了。1.367g 有机化合物中各元素的摩尔数为 C，0.0682；H，0.1820；O，0.0228。物质的量比为 3∶8∶1，故实验式为 C_3H_8O。

4.114 分别写出具有如下组成的矿物的实验式：(a) $ZnSO_4=56.14\%$，$H_2O=43.86\%$；(b) $MgO=27.16\%$，$SiO_2=60.70\%$，$H_2O=12.14\%$；(c) $Na=12.10\%$，$Al=14.19\%$，$Si=22.14\%$，$O=42.09\%$，$H_2O=9.48\%$。

解答 (a)

$$(56.14\ g\ ZnSO_4)\left(\frac{1\ mol\ ZnSO_4}{161.4\ g\ ZnSO_4}\right)=0.3478\ mol\ ZnSO_4$$

$$(43.86\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol\ H_2O}{18.0\ g\ H_2O}\right)=2.44\ mol\ H_2O$$

$$\frac{0.3478\ mol\ ZnSO_4}{0.3478}=1.00\ mol\ ZnSO_4 \qquad \frac{2.44\ mol\ H_2O}{0.3478}=7.00\ mol\ H_2O$$

实验式为 $ZnSO_4(H_2O)_7$ 或 $ZnSO_4\cdot7H_2O$。

(b)

$$(27.16\ g\ MgO)\left(\frac{1\ mol\ MgO}{40.30\ g\ MgO}\right)=0.6739\ mol\ MgO$$

$$(60.70\ g\ SiO_2)\left(\frac{1\ mol\ SiO_2}{60.09\ g\ SiO_2}\right)=1.010\ mol\ SiO_2$$

$$(12.14\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol\ H_2O}{18.02\ g\ H_2O}\right)=0.6737\ mol\ H_2O$$

物质的量比为：1∶1.5∶1＝2∶3∶2，故实验式为 $(MgO)_2(SiO_2)_3(H_2O)_2$ 或 $2MgO\cdot3SiO_2\cdot2H_2O$。

(c)

$$(12.10\ g\ Na)\left(\frac{1\ mol\ Na}{23.0\ g\ Na}\right)=0.526\ mol\ Na \qquad (22.14\ g\ Si)\left(\frac{1\ mol\ Si}{28.1\ g\ Si}\right)=0.788\ mol\ Si$$

$$(42.09\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=2.63\ mol\ O \qquad (9.48\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol\ H_2O}{18.0\ g\ H_2O}\right)=0.527\ mol\ H_2O$$

除以各摩尔数中的最小数 0.526，然后乘以 2 得到物质的量比 2∶3∶10∶2，实验式为 $Na_2Si_3O_{10}\cdot2H_2O$。

4.115 1.500 g 化合物只含 C，H，O，在空气中完全燃烧，燃烧产物为 1.738g CO_2 和 0.711g H_2O。写出该化合物的实验式。

解答 化合物中碳和氢的质量可以从产物中得到：

$$(1.738\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ C}{mol\ CO_2}\right)\left(\frac{12.0\ g\ C}{mol\ C}\right)=0.474\ g\ C$$

$$(0.711\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol\ H_2O}{18.0\ g\ H_2O}\right)\left(\frac{2\ mol\ H}{mol\ H_2O}\right)\left(\frac{1.008\ g\ H}{mol\ H}\right)=0.0796\ g\ H$$

产物中部分氧来源于 O_2，化合物中氧的含量不能用这种方法求。但可用差量法：

$$(1.500\ g\ \text{总量})-(0.474\ g\ C)-(0.079\ g\ H)=0.947\ g\ O$$

$$(0.474\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=0.0395\ mol\ C \qquad (0.0796\ g\ H)\left(\frac{1\ mol\ H}{1.008\ g\ H}\right)=0.0790\ mol\ H$$

$$(0.947\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=0.0592\ mol\ O$$

除以 0.0395，然后乘以 2，得到物质的量比 2∶4∶3，故实验式为 $C_2H_4O_3$。

4.116 元素分析表明一有机化合物只含 C，H，N，O。1.279g 样品完全燃烧得到 1.60g CO_2 和 0.77g 水。另一份重 1.625g 的样品含 0.216g 氮。试写出该化合物的实验式。

解答 有机化合物中碳和氢的质量：

$$(1.60\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2}\right)\left(\frac{12.0\ g\ C}{mol\ C}\right)=0.436\ g\ C$$

$$(0.77\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol\ H_2O}{18.0\ g\ H_2O}\right)\left(\frac{2\ mol\ H}{mol\ H_2O}\right)\left(\frac{1.0\ g\ H}{mol\ H}\right)=0.086\ g\ H$$

1.279g 样品中 N 的质量：

$$(1.279\ \text{g 样品})\left(\frac{0.216\ \text{g N}}{1.625\ \text{g 样品}}\right)=0.170\ \text{g N}$$

O 的质量为(1.279 g)－(0.436 g)－(0.086 g)－(0.170 g)＝0.587 g O

$$(0.436\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.0\ \text{g C}}\right)=0.0364\ \text{mol C} \qquad (0.086\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}}\right)=0.086\ \text{mol H}$$

$$(0.587\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right)=0.0367\ \text{mol O} \qquad (0.170\ \text{g N})\left(\frac{1\ \text{mol N}}{14.0\ \text{g N}}\right)=0.0121\ \text{mol N}$$

除以 0.0121，得到物质的量比 3∶7∶3∶1，实验式为 $C_3H_7O_3N$。

4.117 锰的非化学计量氧化物的通式为 MnO_x，则含 63.70% Mn 的化合物中 x 值为多少？

解答 $(63.70\ \text{g Mn})\left(\frac{1\ \text{mol Mn}}{54.94\ \text{g Mn}}\right)=1.159\ \text{mol Mn} \quad (36.30\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.00\ \text{g O}}\right)=2.269\ \text{mol O}$

摩尔数除以 1.159 得到物质的量比 1∶1.958，故 x 值为 1.958。

4.118 23.2g 含碳，氢，氧的有机化合物在过量的氧气中燃烧得到 52.8g CO_2 和 21.6g H_2O。试求该化合物的实验式。

解答

$$(52.8\ \text{g}\ CO_2)\left(\frac{1\ \text{mol}}{44.0\ \text{g}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2}\right)=1.20\ \text{mol C}$$

$$(1.20\ \text{mol C})\left(\frac{12.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=14.4\ \text{g C}$$

$$(21.6\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18.0\ \text{g}\ H_2O}\right)\left(\frac{2\ \text{mol H}}{\text{mol}\ H_2O}\right)=2.40\ \text{mol H} \quad (2.40\ \text{mol H})(1.00\ \text{g/mol})=2.40\ \text{g H}$$

化合物中氧的质量＝(23.2g)－(14.4 g)－(2.4 g)＝6.4 g O $\quad (6.4\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol}}{16\ \text{g}}\right)=0.40\ \text{mol O}$

C/H/O 的物质的量比为 1.2∶2.4∶0.40，即 3∶6∶1，故实验式为 C_3H_6O。

4.119 一化合物分子式可表示为$[PdC_xH_yN_z](ClO_4)_2$。经分析，该化合物中含 30.15%碳和 5.06%氢。把该化合物转化为相应的硫氰酸盐$[PdC_xH_yN_z](SCN)_2$。经分析该硫氰酸盐中含 40.46%碳和 5.94%氢。计算 x,y,z 的值。

解答 设第一个化合物的化学式量为 F，则第二个化合物的化学式量为 F 减去两倍 ClO_4^- 的化学式量再加上两倍 SCN^- 的化学式量。

$$F-2(99.5)+2(58.0)=F-83.0$$

第一个化合物中碳的百分含量为

$$\frac{12.0x}{F}\times100\%=30.15\%$$

第二个化合物中每摩尔化合物的阴离子中含 2mol 碳，碳的百分含量为

$$\frac{12.0(x+2)}{F-83.0}\times100\%=40.46\%$$

解上面两个方程：

$$1200x=30.15F$$

$$1200x+2400=40.46F-(40.46)(83.0)$$

$$1200x+2400=40.46\left(\frac{1200x}{30.15}\right)-3358$$

$$x=14$$

$$F=\frac{1200x}{30.15}=\frac{1200(14)}{30.15}=557\ \text{u}$$

第一个化合物中氢的百分含量为

$$\frac{1.008\,y}{557}\times100\%=5.06\% \qquad y=28$$

除氮以外的所有元素的总式量为 501u；因此 56u 代表一个分子单位的氮，每分子单位中有 4 个氮原子，所以所求分子式为$[PdC_{14}H_{28}N_4](ClO_4)_2$。

4.4 分子式

4.120 一化合物组成为 C＝40.0%，H＝6.67%，O＝53.3%。它的分子量为 60.0，求分子

式。

解 $(40.0\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=3.33\ mol\ C$　$(6.67\ g\ H)\left(\frac{1\ mol\ H}{1.008\ g\ H}\right)=6.62\ mol\ H$

$$(53.3\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=3.33\ mol\ O$$

实验式为 CH_2O。实验式量为 $12.0+2(1.0)+16.0=30.0u$。

$$\frac{60.0\ g/mol}{30.0\ g/\text{实验式单元}}=2\ \text{实验式单元/mol}$$

分子式为 $(CH_2O)_2$ 或 $C_2H_4O_2$。

4.121 求某碳氢化合物的实验式和分子式。其分子量为 84u，含碳 85.7%。

解 $(85.7\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=7.14\ mol\ C$　$(14.3\ g\ H)\left(\frac{1\ mol\ H}{1.008\ g\ H}\right)=14.2\ mol\ H$

实验式为 CH_2，实验式量为 14u。

$$\frac{84\ u}{14\ u}=6$$

所以分子式为 C_6H_{12}。

4.122 一化合物分子量为 175u，含 40.0%碳，6.7%氢，53.3%氧，求该化合物分子式。

解 100g 化合物中，各元素摩尔数如下：

$(40.0\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=3.33\ mol\ C$　$(6.7\ g\ H)\left(\frac{1\ mol\ H}{1.0\ g\ H}\right)=6.7\ mol\ H$

$$(53.3\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)-3.33\ mol\ O$$

物质的量比为 1mol C : 2 mol H : 1 mol O

实验式为 CH_2O，实验式量为 30u，故

$$\frac{175\ u}{30\ u}=6\ \text{实验式单元/分子}$$

所以分子式为 $C_6H_{12}O_6$。

4.123 一化合物含 93.71%碳，6.29%氢，分子量约为 130u。写出其分子式。

解 100g 化合物中，

$$(93.71\ g\ C)\left(\frac{1\ mol}{12.01\ g}\right)=7.803\ mol\ C\qquad(6.29\ g\ H)\left(\frac{1\ mol}{1.008\ g}\right)=6.24\ mol\ H$$

$$\frac{7.803\ mol\ C}{6.24\ mol\ H}=\frac{1.25\ mol\ C}{mol\ H}=\frac{5\ mol\ C}{4\ mol\ H}$$

实验式为 C_5H_4，实验式量为 64u

$$\frac{130\ u}{64\ u}=2\qquad(C_5H_4)_2=C_{10}H_8$$

4.124 一化合物含 82.66%碳，17.34%氢，分子量约为 58.1u。求其分子式。

解 首先确定实验式：

$$\frac{82.66\ g\ C}{12.01\ g/mol}=6.883\ mol\ C\qquad\frac{17.34\ g\ H}{1.008\ g/mol}=17.20\ mol\ H$$

$$\frac{17.20\ mol\ H}{6.883\ mol\ C}=\frac{2.50\ mol\ H}{1.00\ mol\ C}=\frac{5\ mol\ H}{2\ mol\ C}$$

实验式为 C_2H_5，式量为 29.06u，故每分子中实验式单元数为

$$\frac{58.1\ u}{29.06\ u}=2$$

分子式为 $(C_2H_5)_2$ 或 C_4H_{10}。

4.125 聚苯乙烯由苯乙烯和三溴代苯甲酰过氧化物在真空中加热制得，实验式为 $Br_3C_6H_3(C_8H_8)_n$。n 值随制备条件不同而不同。某聚苯乙烯通过此方式制备，含 10.46%Br，求 n 值为多少？

解 100g 化合物中：

$$(10.46\ g\ Br)\left(\frac{1\ mol\ Br}{79.90\ g\ Br}\right)=0.1309\ mol\ Br$$

因为每摩尔化合物中有 3mol Br，故化合物物质的量为 0.1309/3=0.04364mol

分子量为

$$\frac{100\ \text{g}}{0.04364\ \text{mol}}=2.29\times10^{3}\ \text{g/mol}$$

$$3(79.9)-6(12.0)+3(1.0)+n(104)=2290$$

$$n=19$$

4.126 一饱和碳氢化合物含 82.66%碳。其实验式如何？分子式如何？

解 100g 化合物中：

$$(82.66\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{g C}}\right)=6.883\ \text{mol C}\qquad(17.34\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}}\right)=17.20\ \text{mol H}$$

$$\frac{17.20\ \text{mol H}}{6.883\ \text{mol C}}=\frac{2.5\ \text{mol H}}{\text{mol C}}=\frac{5\ \text{mol H}}{2\ \text{mol C}}$$

实验式为 C_2H_5，又因为饱和碳氢化合物的分子式具有 C_nH_{2n+2} 的形式，所以分子式为 C_4H_{10}。

4.127 一种最早确定蛋白质分子量的方法是基于化学分析。某血红蛋白含铁 0.3355%。(a)如果 1 个血红蛋白分子含 1 个铁原子，则其分子量为多少？(b)如果含 4 个铁原子，分子量又为多少？

解 (a) $n(\text{Fe})=n$(血红蛋白)

$$(0.335\ \text{g Fe})\left(\frac{1\ \text{mol Fe}}{55.85\ \text{g Fe}}\right)=(100\ \text{g 血红蛋白})\left(\frac{1\ \text{mol}}{\text{MW(血红蛋白)}}\right)$$

$$\text{MW(血红蛋白)}=\frac{(100)(55.85)}{0.335}=16\ 700\ \text{g/mol}$$

(b) $n(\text{Fe})=\dfrac{n(\text{血红蛋白})}{4}$　　MW(血红蛋白)=4(16 700 g/mol)=66 800 g/mol

4.128 聚四氟乙烯分子式为$(C_2F_4)_x$，x 为一较大的数。该物质由 C_2F_4 在含硫催化剂存在下发生聚合反应。该催化剂在聚合物生长中起核心作用，最终产物含 0.012%S。如果每个聚合物分子含 (a) 1 个硫原子；(b) 2 个硫原子，则 x 的值为多少？假设催化剂的质量相对聚合物的质量可忽略不计。

解 100g 样品中，有：

$$(0.012\ \text{g S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32\ \text{g S}}\right)=3.75\times10^{-4}\ \text{mol S}$$

(a) 因此，有 3.75×10^{-4}mol 聚合物

$$\frac{100\text{g}}{3.75\times10^{-4}\text{mol}}=2.7\times10^{5}\ \text{g/mol}\qquad C_2F_4\ \text{的式量为 100}$$

$$x=\frac{2.7\times10^{5}\ \text{g/mol}}{100\text{g/分子式单元}}=2.7\times10^{3}\ \text{分子式单元/mol}$$

(b) 1.9×10^{-4}mol 聚合物，对应 5.3×10^{5}g/mol，则 $x=5.3\times10^{3}$ 分子式单元/mol

4.129 从人体红细胞中分离出的过氧化酶含 0.29%硒，该酶的最小分子量为多少？

解

$$(0.29\ \text{g Se})\left(\frac{1\ \text{mol Se}}{78.96\ \text{g Se}}\right)=3.67\times10^{-3}\ \text{mol Se}$$

设每摩尔酶中只有 1molSe，则最小分子量为

$$\frac{100\text{g 酶}}{3.67\times10^{-3}\text{mol 酶}}=2.7\times10^{4}\ \text{g/mol}$$

4.130 从细菌中分离的一种细胞色素蛋白质含 0.376%铁。该蛋白质的分子量为多少？

解 每一个蛋白质分子至少含 1 个铁原子。如果只含一个，Fe 的原子量为 55.8u。

于是，蛋白质的分子量为

$$0.00376\ \text{MW}=55.8\ \text{u}$$

$$\text{MW}=14\ 800\ \text{u}$$

如果蛋白质分子含 x 个铁原子，则分子量为 14800x u。

这种解题方法在确定大分子物质的最小分子量时很有用。

4.131 一从牛胃中分离的提纯胃蛋白酶用于氨基酸分析。氨基酸中含量最少的是赖氨酸，

$C_6H_{14}N_2O_2$。每 100 g 此蛋白质中含 0.43 g 赖氨酸。求该蛋白质的最小分子量为多少?

解答 蛋白质不含自由氨基酸,但其中含氨基酸化学链(在降解分析时可以还原为自由氨基酸),与4.130题类似,1个此蛋白质分子必须足够重才能含1个赖氨酸(146u)。

$$0.0043\ MW_{min} = 146\ u$$

$$MW_{min} = 34\ 000\ u$$

4.132 研磨土豆淀粉得到分子量较低的类淀粉分子,此产物中含 0.086%磷。如果每一个分子中含一个磷原子,则该物质的平均分子量为多少?

解答 不使用4.130题和4.131题的方法,而用摩尔法求解。由假设知 1mol 该物质含 1mol 磷原子(31.0gP)。因为100g该物质含0.086g P,那么31.0gP存在于$\frac{31.0}{0.086}(100\ g)=36\ 000\ g$ 该物质中。所以该物质的平均分子量为36000u。

4.133 一有机化合物中每个分子至少含1个硫原子,但硫原子的数目不超过两个。该化合物不含氮,可能含氧。质谱分析得到碎片离子的质量为111.028u。(a)与元素组成和质量数111相一致的可能实验式是什么?(b)该碎片离子的实验式是什么?

解答 (a)不含氢的碎片可能含C,O,S。可能的碎片数可从如下方面来考虑:

(i) 因为7个碳原子和1个硫原子的质量数和为116,大于给定值,故碳原子数最多为6。

(ii) 氢原子最多为:$2n(C)+2=14$。

(iii) (C,O,S)碎片对质量数的贡献为97到111之间。见表4.1。

表 4.1

(1) (C,O,S)碎片	(2) 碎片质量数	(3) 111−(2)	(4) n(H,最大)	(5) 实验式	(6) 核素质量
CO_4S	108	3	4	CO_4SH_3	110.975
CO_2S_2	108	3	4	$CO_2S_2H_3$	110.957
C_2O_3S	104	7	6		
C_2OS_2	104	7	6		
C_3O_2S	100	11	8		
C_3OS_2	100	11	8		
C_4OS	96	15	10		
C_5OS	108	3	12	C_5OSH_3	110.993
C_6S	104	7	14	C_6SH_7	111.027

(b) 在四种与已知的质量数相一致的分子式中,只有 C_6SH_7 与离子质量相符。

4.134 一种合成的自然界中存在的生物碱的中间体,经质谱分析得分子量为205.147。已知每个此中间体分子中至多含1个氮原子,2个氧原子。(a)该化合物中最可能的分子式是怎样的?(b)需进一步做什么样的精确测量来排除其他可能分子式?

解答 (a) 根据质谱分析,在下表中列出可能的分子式及分子量。

可见,最可能的分子式为 $C_{13}H_{19}NO$(质谱分子量为205.147)。

实验式	MW	实验式	MW
$C_{12}H_{15}NO_2$	205.110	$C_{14}H_{21}O$	205.159
$C_{13}H_3NO_2$	205.016	$C_{14}H_{23}N$	205.183
$C_{13}H_{17}O_2$	205.123	$C_{15}H_{11}N$	205.089
$C_{13}H_{19}NO$	205.147	$C_{15}H_9O$	205.065
$C_{14}H_5O_2$	205.029	$C_{16}H_{13}$	205.102

(b) 下一个最接近的分子量为205.159,分子式为$C_{14}H_{21}O$。实验值的不确定范围不能超过205.147和205.159差值的一半,即小于0.006或35000分之1。

4.135 一有机酯在质谱仪中分解。离子分解产物的式量为117.090。该产物的实验式是什么?已知可能的组成元素只有C,H,O,且该分子中氧原子数不超过4个。

解☞ 根据酯的碎片信息,列出可能的实验式及精确的核素式量如下表所示。

实验式	FW	实验式	FW
C_9H_9	117.070	$C_6H_{13}O_2$	117.092
C_8H_5O	117.034	$C_5H_9O_3$	117.055
C_7HO_2	116.997	$C_4H_5O_4$	117.019

正确的实验式为$C_6H_{13}O_2$。

4.136 从植物种子中提取出一种碱并提纯。已知该分子含1个氮原子,不超过4个氧原子,除此以外只含碳和氢。质谱分析表明核素分子质量为297.140。(a)与质量数297以及除确切分子量以外的信息相一致的分子式个数为多少?(b)可能的分子式是什么?

解☞ 下表列出质量数符合要求的分子式及精确的核素分子量。在下面的17种实验式中,最有可能的是$C_{18}H_{19}O_3N$。

实验式	MW	实验式	MW	实验式	MW
$C_{16}H_{27}O_4N$	297.191	$C_{19}H_7O_3N$	297.043	$C_{21}H_{15}ON$	297.115
$C_{17}H_{15}O_4N$	297.100	$C_{19}H_{23}O_2N$	297.173	$C_{21}H_{31}N$	297.246
$C_{17}H_{31}O_3N$	297.230	$C_{19}H_{39}ON$	297.303	$C_{22}H_3ON$	297.021
$C_{18}H_3O_4N$	297.006	$C_{20}H_{11}O_2N$	297.079	$C_{22}H_{19}N$	297.152
$C_{18}H_{19}O_3N$	297.137	$C_{20}H_{27}ON$	297.209	$C_{23}H_7N$	297.058
$C_{18}H_{35}O_2N$	297.267	$C_{20}H_{43}N$	297.340		

第5章 原子现代结构

5.1 物理背景

单位换算：

$$1\ \text{J} = 1\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = 10^7\ \text{erg} \quad 1\ \text{J} = 1\text{V}\times 1\ \text{C} \quad 1\text{eV} = 1.60\times 10^{-19}\ \text{J}$$

如果势场加速的粒子带的电量与电子电量相同，则能量的电子伏数与该势场的伏数在数值上相同。

$$1\ \text{eV} = \text{用}\ 1\ \text{V}\ \text{加速}\ 1\ \text{个电子的能量}$$

$$x\ \text{eV} = \text{用}\ x\ \text{V}\ \text{加速}\ 1\ \text{个电子的能量}$$

5.1 把1个原子质量单位(u)化为千克(kg)。

解答 根据定义，1mol ^{12}C的质量为0.012000kg。由于1mol有6.02×10^{23}个原子，每一个的质量为12.00u。

$$12.00\text{u}=\frac{0.0120000\ \text{kg}}{6.03\times10^{23}} \qquad \text{则}\ 1\text{u}=\frac{0.0120000\ \text{kg}}{12.00(6.03\times10^{23})}=1.66\times10^{-27}\ \text{kg}$$

5.2 Rutherford α粒子散射实验说明了什么？

解答 原子中含有原子核，原子核带正电，且质量很大。

5.3 测量电子电荷的实验中，油滴带电量如下（任意单位）：

$$-1.60\times10^{-19} \qquad -2.4\times10^{-19} \qquad -4.0\times10^{-19}$$

从上可得到的电子电量为多少？

解答 -0.8×10^{-19}，三个数的最大公约数。

5.4 一电子和一具有+1.0 C电量的物体相距2.0m，试计算它们之间的相互吸引力。已知电子电量为-1.6×10^{-19} C。

解答 $$f=k\frac{q_1q_2}{d^2}=(9.0\times10^9\ \text{N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2)\left(\frac{(-1.6\times10^{-19}\text{C})(1.0\text{C})}{(2.0\text{m})^2}\right)=-3.6\times10^{-10}\text{N}$$

负号代表吸引力。

5.5 钠离子和氯离子由无限远处移至相距2.76Å（形成氯化钠晶体的最小距离）释放出的能量为多少？1Å=1×10^{-10}m。设离子为点电荷，每一个的带电量为1.60×10^{-19}C（电子电荷）。

解答 $$E=k\frac{q_1q_2}{d^2}=\left(\frac{9.0\times10^9\text{J}\cdot\text{m}}{\text{C}^2}\right)\left(\frac{(1.60\times10^{-19}\text{C})^2}{2.76\times10^{-10}\text{m}}\right)=8.3\times10^{-19}\text{J}$$

每摩尔Na^+和Cl^-离子对的形成能为119 kcal。在氯化钠晶体中同时存在给定离子和其他具有相反电荷的离子的吸引力和具有相同电荷的离子的排斥力。因此晶体中一摩尔离子对的吸引力为185 kcal/mol。

5.6 哪一个实验否定了Thomson原子模型？Thomson原子模型认为原子是正负离子的混合体。

解答 Rutherford实验，从金属箔片中散射出了大量的α粒子。

5.7 电子电量为-4.8×10^{-10}esu。求质子的带电量为多少？氦原子核的电量为多少？

解答 质子的带电量与电子电量数量相同，为4.8×10^{-10}esu。氦原子核含两个质子，电量为9.6×10^{-10}esu。

5.8 计算相距2.00cm的两物体之间的作用力，已知带电量均为1.0×10^{-5}C。

解答 $$f=k\frac{q_1q_2}{d^2}=(9.0\times10^9\text{N}\cdot\text{m/C}^2)\frac{(1.0\times10^{-5}\text{C})^2}{(0.0200\text{m})^2}=2.2\times10^3\text{J/m}=2.2\times10^3\text{N}$$

5.9 两个1.0g碳片相距1.00cm，具有等量异号电荷，碳片间的作用力为1.00×10^{-5}N。计

算过量的电子与带负电碳片上总原子数比率。

解答

$$f=kq_1q_2/r^2 \text{ 所以 } q_1q_2=fr^2/k$$

$$q_1=q_2=\sqrt{fr^2/k}=\sqrt{(1.00\times10^{-5}\text{N})(0.0100\text{ m})^2/(9.0\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)}=3.3\times10^{-10}\text{C}$$

$$3.3\times10^{-10}\text{C}\left(\frac{1\text{电子}}{1.60\times10^{-19}\text{C}}\right)=2.1\times10^9\text{ 电子}$$

$$(1.0\text{ g})\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{原子}}{12.0\text{ g}}\right)=5.0\times10^{22}\text{原子}$$

$$\frac{2.1\times10^9\text{ 多余电子}}{5.0\times10^{22}\text{原子}}=4.2\times10^{-14}\text{电子/原子}$$

注意相对少的电子间的力。碳原子可以看作离子。

5.10 计算将带 1.0×10^{-10}C 负电的粒子从无限远处移至下列各点所需的能量：(a)距带 1.0C 负电荷物质 1.0cm 处；(b) 距带 0.1C 负电荷物质 0.10cm 处；(c) 从(a)中位置移至(b) 处中位置；(d) 如果第一个物体带正电，(a)的答案为多少？

解答

$$E=k\frac{q_1q_2}{d}$$

(a) $E=(9.0\times10^{11}\text{J}\cdot\text{cm/C}^2)\dfrac{(1.0\times10^{-10}\text{C})(1.0\text{C})}{1.0\text{cm}}=90\text{J}$

(b) $(9.0\times10^{11}\text{J}\cdot\text{cm/C}^2)\dfrac{(1.0\times10^{-10}\text{C})(1.0\text{C})}{0.10\text{cm}}=900\text{J}$

(c) $\Delta E=(900\text{J})-(90\text{J})=810\text{J}$

(d) 要释放出 810 J 的能量，而不是需要能量。

5.11 (a)将一带负电荷的物体从距另一带负电荷的物体 3.0cm 处移至 2.0cm 处，所需要的能量是否比从 2.0cm 处移到 1.0cm 处多？试解释。(b)将一个带电物体从两个平行圆盘连线中点处向带正电的圆盘移动 1.0cm，然后从该位置再向带正电的圆盘移动 1.0cm，是否前者所需的能量大？试解释。

解答 (a) 将带电物体从无限远处移某一定距离 d 所需的能量可表示为

$$E=\text{常数}/d$$

带负电荷的物体从距另一带负电荷的物体 3.0cm 处移至 2.0cm 处所需的能量为

$$\frac{\text{常数}}{2.0\text{ cm}}-\frac{\text{常数}}{3.0\text{ cm}}=\text{常数}\left(\frac{1}{2.0}-\frac{1}{3.0}\right)=\frac{\text{常数}}{6.0}$$

同理，从 2.0cm 处移到 1.0cm 处，能量为

$$\frac{\text{常数}}{1.0\text{ cm}}-\frac{\text{常数}}{2.0\text{ cm}}=\frac{\text{常数}}{2.0}$$

既然 1/2 大于 1/6，所以带负电荷的物体从距另一带负电荷的物体 2.0cm 处移至 1.0cm 处所需的能量比从 3.0cm 处移至 2.0cm 处所需的能量多。

(b) 在给定电场中，物体受到的力与它的位置无关。所以两者所需的能量是一样的。

5.12 在下列情况下是否存在磁场效应？(a)磁场中的静电荷；(b)在磁场中移动的电荷。

解答 (a) 不存在

(b) 运动的电荷产生自己的磁场并与原磁场相互作用。磁场方向与其运动方向垂直。

5.13 列出至少四种区别阴极射线和阳极射线的方法。

解答 见下表：

	阳极射线	阴极射线
电性	正	负
e/m	不同，与离子有关	为定值
质量	不同，与离子有关	为定值
电荷数量	大部分 1+，也有 2+，3+	总为 1−

5.14 为什么阳极射线的荷质比取决于排出管中的剩余气体？为什么所有阴极射线的荷质比都相同？

解 任何阴极射线都由电子构成——所有电子的荷质比都相同。失去电子后的离子电量可能相同，但质量不同，所以具有不同的荷质比。

5.15 计算 NaCl 样品中原子核的质子数与钠原子数的比率。需要知道样品大小，样品中总原子数，样品中总质子数吗？为计算电子荷质比，需要知道电子的质量或电荷数吗？什么条件下施加于阴极射线管的磁场强度和电子强度能够确定电子的荷质比？

解 每摩尔 NaCl 样品中：

$$\frac{(11+17)\text{mol 质子}}{1\text{ mol Na 原子}}=\frac{28}{1}$$

样品的大小不能决定摩尔比。例如把样品大小加倍，质子数和钠原子数也同时加倍，故摩尔比不变。计算电子的 e/m 比不需要知道电子的质量或电荷数。用等量的电场力和磁场力加在运动的电子上就可测出电子的 e/m 比。

5.16 一个电子伏能量足够在 1V 的势场中移动一个电子电荷(e)。将这一能量分别用(a) J，(b) kcal/mol，(c) kJ/mol 表示。

解 (a) $1.00\text{ eV}=(1.60\times10^{-19}\text{C})(1.00\text{V})=1.60\times10^{-19}\text{J}$

(b) $(1.60\times10^{-19}\text{J})\left(\frac{1\text{ kcal}}{4184\text{ J}}\right)\left(\frac{6.023\times10^{23}}{\text{mol}}\right)=23.0\text{ kcal/mol}$

(c) $(1.60\times10^{-19}\text{J})\left(\frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right)\left(\frac{6.023\times10^{23}}{\text{mol}}\right)=96.4\text{kJ/mol}$

5.17 在油滴实验中，有一系列油滴带电量为(任意单位)：2.30×10^{-15}，6.90×10^{-15}，1.38×10^{-14}，5.75×10^{-15}，3.45×10^{-15}，1.96×10^{-14}。由此计算电子的电量。

解 上面各数的最大公约数为 1.15×10^{-15}(最小带电量为 2.30×10^{-15}，但用它除其余各数不能得到偶数：因此 2.30×10^{-15} 必代表两个电子)。

5.18 假设油不挥发，在真空设备中进行 Millikan 油滴实验行吗？试解释。

解 不行。根据 Stoke 定律，为得到油滴的质量必须使油滴达一定的最终速率。在真空中无法确定油滴质量，从而也无法得到精确的电场力。

5.19 油滴实验中，观察到油滴的最终速率为 1.00mm/s。已知油的密度为 0.850g/cm^3，空气的黏度(η)为 $1.83\times10^{-5}\text{N}\cdot\text{s/m}^2$。试计算油滴的质量和半径。

解

$$d=\frac{m}{V}=\frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3}\qquad m=\frac{4}{3}\pi dr^3\qquad v=\frac{mg}{6\pi\eta r}=\frac{\left(\frac{4}{3}\pi dr^3\right)g}{6\pi\eta r}=\frac{2}{9}\frac{dr^2g}{\eta}$$

$$r=\sqrt{\frac{9v\eta}{2dg}}=\sqrt{\frac{9(0.00100\text{ m/s})(1.83\times10^{-5}\text{N}\cdot\text{s/m}^2)}{2(0.850\times10^3\text{kg/m}^3)(9.80\text{ m/s}^2)}}=3.14\times10^{-6}\text{m}$$

$$m=\frac{4}{3}\pi dr^3=(1.33)(3.14)(0.850\times10^3\text{kg/m}^3)(3.14\times10^{-6}\text{m})^3=1.10\times10^{-13}\text{kg}$$

5.20 虽然 α 粒子具有较大的电量，在电场中 β 粒子的偏转大于 α 粒子，试解释之。

解 β 粒子较小，虽然电量小但其荷质比大。

5.21 核半径(cm)可用 $R\approx1.4\times10^{-13}A^{1/3}$ 表示，A 为原子的质量数。计算钋 210 核的半径。

解

$$R\approx1.4\times10^{-13}(210)^{1/3}=8.3\times10^{-13}\text{cm}$$

5.22 镁和铬的 X 射线 K_α 序列的波长分别为 9.87 和 2.29Å。运用此数据计算 Moseley 方程中 a，b 的常数值，并预测此序列中氯和锶的 X 射线波长值。

解

$$\sqrt{\nu}=a(Z-b)$$

$$\nu_{\text{Mg}}=\frac{c}{\lambda}=\left(\frac{3.00\times10^8\text{m/s}}{9.87\text{Å}}\right)\left(\frac{10^{10}\text{Å}}{\text{m}}\right)=3.04\times10^{17}/\text{s}=3.04\times10^{17}\text{Hz}$$

$$\nu_{\text{Cr}}=1.31\times10^{18}\text{Hz}$$

$$\sqrt{\nu_{Mg}} = 5.51 \times 10^8$$
$$\sqrt{\nu_{Cr}} = 1.14 \times 10^9$$
$$5.51 \times 10^8 = a(12 - b)$$
$$1.14 \times 10^9 = a(24 - b)$$

上面两式相除，得

$$\frac{1.14 \times 10^9}{5.51 \times 10^8} = \frac{24 - b}{12 - b} = 2.07$$
$$24 - b = 2.07(12 - b) = 2.48 - 2.07b$$
$$b = 0.75$$

代入 b 值，得

$$5.51 \times 10^8 = a(12 - 0.75) = 11.25a$$
$$a = \frac{5.51 \times 10^8}{11.25} = 4.90 \times 10^7$$

用第二式检查：

$$1.14 \times 10^9 = 4.90 \times 10^7 (24 - 0.75) = 1.14 \times 10^9$$

求得 a，b 值后，得

$$\sqrt{\nu_{Sr}} = 4.90 \times 10^7 (38 - 0.75) = 1.825 \times 10^9$$
$$\sqrt{\nu_{Cl}} = 4.90 \times 10^7 (17 - 0.75) = 7.96 \times 10^8$$
$$\nu_{Sr} = 3.33 \times 10^{18}\,\text{Hz}$$
$$\nu_{Cl} = 6.34 \times 10^{17}\,\text{Hz}$$
$$\lambda_{Sr} = c/\nu = \left(\frac{3.00 \times 10^8\,\text{m/s}}{3.33 \times 10^{18}\,\text{s}^{-1}}\right)\left(\frac{10^{10}\,\text{Å}}{\text{m}}\right) = 0.901\,\text{Å}$$
$$\lambda_{Cl} = \left(\frac{3.00 \times 10^8\,\text{m/s}}{6.34 \times 10^{17}\,\text{s}^{-1}}\right)\left(\frac{10^{10}\,\text{Å}}{\text{m}}\right) = 4.73\,\text{Å}$$

5.2 光

5.23 求具有下列波长的光的频率：(a) 1.0Å；(b) 5000Å；(c) 4.4μm；(d) 89m；(e) 562nm。

解答 求解使用的基本公式为 $\nu = c/\lambda = (2.998 \times 10^8\,\text{m/s})\lambda$

(a) $\nu = \dfrac{3.0 \times 10^8\,\text{m/s}}{(1.0\text{Å})(10^{-10}\,\text{m/Å})} = 3.0 \times 10^{18}\,\text{s}^{-1} = 3.0 \times 10^{18}\,\text{Hz}$

(b) $\nu = \dfrac{2.998 \times 10^8\,\text{m/s}}{(5000\text{Å})(10^{-10}\,\text{m/Å})} = 5.996 \times 10^{14}\,\text{Hz} = 599.6\,\text{THz}$

(c) $\nu = \dfrac{3.00 \times 10^8\,\text{m/s}}{4.4 \times 10^{-6}\,\text{m}} = 6.8 \times 10^{13}\,\text{Hz} = 68\,\text{THz}$

(d) $\nu = \dfrac{3.00 \times 10^8\,\text{m/s}}{89\text{m}} = 3.4 \times 10^6\,\text{Hz} = 3.4\,\text{MHz}$

(e) $\nu = \dfrac{2.998 \times 10^8\,\text{m/s}}{562 \times 10^{-9}\,\text{m}} = 5.33 \times 10^{14}\,\text{Hz} = 533\,\text{THz}$

5.24 (a)每摩尔原子从原子基态跃迁到 1Hz 的激发态伴随的能量变化为多少？(b) 电子伏和能量相同的光子波长(nm)之间的关系是什么？

解答 (a) 每 N_A 个原子产生 1 Hz 光子。

$$\Delta E = N_A(h\nu) = (6.022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1})(6.626 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(1.00\,\text{s}^{-1}) = 3.990 \times 10^{-10}\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ΔE 和 γ 成比例，所以可得 Hz 和 J/mol^{-1} 的换算因子：

$$\frac{3.990 \times 10^{-10}\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\text{Hz}}$$

(b) 首先从 Planck 方程中求出 1eV 的相应频率，然后从频率求波长。

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} = \frac{1.6022 \times 10^{-19}\,\text{J}}{6.626 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}} = 2.4180 \times 10^{14}\,\text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998\times10^{8}\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{2.4180\times10^{14}\,\text{s}^{-1}} = (1.2398\times10^{-6}\,\text{m})(10^{9}\,\text{nm/m}) = 1239.8\ \text{nm}$$

因为波长与能量成反比，它们的关系可表示为

$$\lambda\varepsilon = hc = 1239.8\ \text{nm}\cdot\text{eV}$$

5.25 分别以(a) J 每光子;(b) kcal 每摩尔光子;(c) kJ 每摩尔光子表示的 1.00cm^{-1} 能量单位的能量为多少?

解答 (a) $E=h\nu=hc/\lambda=hc\bar{\nu}=(6.62\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm/s})(1.00\text{cm}^{-1})=1.99\times10^{-23}\,\text{J}$

(b) $\left(\frac{1.99\times10^{-23}\,\text{J}}{光子}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\,光子}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{cal}}{4.184\text{J}}\right)\left(\frac{1\ \text{kcal}}{10^{3}\ \text{cal}}\right)=2.86\times10^{-3}\,\text{kcal/mol}$

(c) $\left(\frac{1.99\times10^{-23}\,\text{J}}{光子}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\,光子}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{10^{3}\,\text{J}}\right)=1.20\times10^{-2}\,\text{kJ/mol}$

5.26 一束光的波长为 24.0μm。(a) 波长用厘米表示为多少?(b) 它的频率为多少?(c) 它的波数为多少?(d) 其中一个光子的能量为多少?

解答 (a) $24.0\ \mu\text{m}=24.0\times10^{-6}\,\text{m}=2.40\times10^{-3}\,\text{cm}$

(b) $\nu=\frac{c}{\lambda}=\frac{3.00\times10^{10}\,\text{cm/s}}{2.40\times10^{-3}\,\text{cm}}=1.25\times10^{13}\,\text{Hz}$

(c) $\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{2.40\times10^{-3}\,\text{cm}}=4.17\times10^{2}\,\text{cm}^{-1}$

(d) $E=h\nu=(6.63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(1.25\times10^{13}\,\text{s}^{-1})=8.29\times10^{-21}\,\text{J}$

5.27 波长为 4000Å 的光，若能量为 1.00 J，有多少光子?

解答

$$E_{光子}=h\nu=h\frac{c}{\lambda}=\frac{(6.63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\,\text{m/s})}{4000\times10^{-10}\,\text{m}}=4.97\times10^{-19}\,\text{J}$$

$$\frac{1.00\text{J}}{4.97\times10^{-19}\,\text{J}/光子}=2.01\times10^{18}\,光子$$

5.28 计算波长最长的可见光和波长最短的可见光的 (a) 波长; (b) 波数; (c) 以 J/mol 表示的能量; (d) 以 ergs/光子表示的能量; (e) 频率; (f) 以 kcal/mol 表示的能量。

解答 (a) 可见光最长的波长和最短的波长分别为 7000Å 和 4000Å。

(b) $\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\left(\frac{1}{7000\text{Å}}\right)\left(\frac{1\times10^{8}\,\text{Å}}{\text{cm}}\right)=1.428\times10^{4}\ \text{cm}^{-1}$

$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\left(\frac{1}{4000\text{Å}}\right)\left(\frac{1\times10^{8}\,\text{Å}}{\text{cm}}\right)=2.500\times10^{4}\ \text{cm}^{-1}$

(c) $(1.428\times10^{4}\ \text{cm}^{-1})\left(\frac{1.20\times10^{-2}\,\text{kJ/mol}}{\text{cm}^{-1}}\right)\left(\frac{10^{3}\,\text{J}}{\text{kJ}}\right)=1.71\times10^{5}\,\text{J/mol}$

↑

见题 5.25(c)

$(2.500\times10^{4}\,\text{cm}^{-1})\left(\frac{1.20\times10^{-2}\,\text{kJ/mol}}{\text{cm}^{-1}}\right)\left(\frac{10^{3}\,\text{J}}{\text{kJ}}\right)=3.00\times10^{5}\,\text{J/mol}$

(d) $(1.428\times10^{4}\ \text{cm}^{-1})\left(\frac{1.99\times10^{-16}\ \text{erg}}{\text{cm}^{-1}}\right)=2.84\times10^{-12}\ \text{erg}$

对于 4000 Å 的光，为 4.97×10^{-12} erg。

(e) $c=\nu\lambda$

$$\nu=\frac{c}{\lambda}=\left(\frac{3.00\times10^{8}\,\text{m/s}}{7000\ \text{Å}}\right)\left(\frac{10^{10}\,\text{Å}}{\text{m}}\right)=4.29\times10^{14}\,\text{Hz}$$

对于 4000 Å 的光，$7.50\times10^{14}\,\text{Hz}$

(f) $(1.428\times10^{4}\ \text{cm}^{-1})\left(\frac{2.86\times10^{-3}\ \text{kcal/mol}}{\text{cm}^{-1}}\right)=\frac{40.8\ \text{kcal}}{\text{mol}}$

↑

见题 5.25(b)

对于 4000 Å 的光，为 71.5 kcal/mol。

5.29 下列与光有关的性质和现象哪些属于波动性，哪些属于粒子性？(a) 光的散射；(b) 光的干涉；(c) 光电效应；(d) $E=mc^2$；(e) $E=h\nu$。

解 (a) 波动；(b) 波动；(c) 粒子性；(d) 粒子性；(e) 波动和粒子性。

($E=h\nu$ 中，E 代表每个光子的能量，ν 代表光波的频率)

5.30 紫外光的光子和绿光的光子哪一个的能量大？

解 紫外光的波长最短，能量最大。

$$E=h\nu=hc/\lambda$$

5.31 波长为 7000Å 的光中多少光子能量为 1.00J？

解

$$\left(\frac{1.00\text{J}}{1.71\times10^5\text{J/mol}}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{光子}}{\text{mol}}\right)=3.52\times10^{18}\text{光子}$$

↑

见题 5.28(c)

5.32 表的秒针每小时转 60 圈，其周期(一圈需要的时间)为多少？频率和周期之间的关系是什么？它们的单位之间的关系是什么？

解 $\frac{60\text{圈}}{\text{h}}=\frac{60}{\text{h}}\left(\frac{1\text{ h}}{60\text{ min}}\right)=1\text{ min}^{-1}$

周期$=T=\frac{1}{\nu}=\frac{1}{1\text{ min}^{-1}}=1\text{ min}$

周期和频率互为倒数，如它们的单位为 s 和 $\text{s}^{-1}=\text{Hz}$。

5.33 用分光镜观察透过钠蒸气的白光，观察到的光谱上在 5890Å 处存在黑线。试解释此现象。

解 波长为 5890Å 的光被钠原子吸收，其能量用于最外层电子从基态向高能级跃迁。

5.34 以声波为例用通俗的语言描述介质干涉，速度，振幅，频率。解释为什么声源面对你时音调偏高，声源与你反向时音调偏低？

解 介质通常为空气，但声波也在固体、液体和其他气体中传播。在真空中不传播。在空气中声波传播的速度为 800ft/s。我们能够在打雷以前看见闪电就是因为与光速相比声速慢。声波的振幅代表响度；声波的频率决定音调，频率越高，音调越高。声源面对你时音调偏高就是因为声音离开声源后传播的距离较短，即频率增加了。更为详细的解释请参考 Doppler 效应。

5.35 碘蒸气分子吸收波长小于 4995Å 的光以后，离解为分散的原子。如果一个 I_2 分子吸收一个量子，求此光化学过程离解 I_2 所需最小能量(kcal/J)为多少？

解 $E(\text{每 mol})=N_A(h\nu)=\frac{N_Ahc}{\lambda}$

$$=\frac{(6.022\times10^{23}\text{mol}^{-1})(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})(2.998\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{4995\times10^{-10}\text{m}}$$

$$=(239.5\text{ kJ/mol})\left(\frac{1\text{ kcal}}{4.184\text{ kJ}}\right)=57.2\text{ kcal/mol}$$

5.36 求波长，用所要求的单位表示：(a) 55MHz (波长单位：米)；(b) 1000Hz (波长单位：厘米)；(c) 7.5×10^{15} Hz (波长单位：埃)。

解 (a) $55\text{ MHz}=55\times10^6/\text{s}$　　$\lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{3.0\times10^8\text{ m/s}}{55\times10^6/\text{s}}=5.5\text{m}$

(b) $\lambda=\frac{3.0\times10^{10}\text{cm/s}}{1000/\text{s}}=3.0\times10^7\text{ cm}$

(c) $\lambda=\frac{3.0\times10^{18}\text{Å/s}}{7.5\times10^{15}/\text{s}}=400\text{ Å}$

5.37 测量绿色植物光合作用的量子效率，发现合成 1 分子氧气需要 8 个波长为 6850 Å 的红光量子。已知光合作用过程中合成 1 摩尔氧气储存的平均能量为 112kcal，求此实验中的能量转换效率为多少？

解 $E=h\nu=hc/\lambda=(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^8\text{m/s})/(6850\times10^{-10}\text{m})=2.90\times10^{-1}\text{ J}$

8 个量子提供 $8(2.90\times10^{-19}J)=2.32\times10^{-18}J$ 的能量

获得的能量

$$\left(\frac{112\ kcal}{mol}\right)\left(\frac{4.184\times10^{3}J}{kcal}\right)\left(\frac{1\ mol}{6.02\times10^{23}分子}\right)=\frac{7.78\times10^{-19}J}{分子}$$

转换效率为

$$\left(\frac{7.78\times10^{-19}}{2.32\times10^{-18}}\right)\times100\%=33.5\%$$

5.38 光化学离解 O_2 得到 1 个普通氧原子和 1 个能量比普通氧原子高 1.967eV 的氧原子。离解 1molO_2 得到 2 个普通氧原子需要 498kJ 能量。求用于光化学离解 O_2 的光最大波长为多少?

解答 普通氧原子：

$$\left(\frac{498\times10^{3}J}{mol\ O_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{6.02\times10^{23}分子\ O_2}\right)=8.27\times10^{-19}J$$

激发氧原子需要额外能量：

$$(1.967\ eV)\left(\frac{1.60\times10^{-19}J}{1\ eV}\right)=3.15\times10^{-19}J$$

激发氧原子需要的总能量 $=1.142\times10^{-18}J$

$$\lambda=\frac{hc}{E}=\frac{(6.63\times10^{-34}J\cdot s)(3.00\times10^{8}m/s)}{1.142\times10^{-18}J}=1.74\times10^{-7}m=174nm$$

5.39 吖啶黄素染料溶于水中，最大吸收光的波长为 4530Å，最大的荧光发射光波长为 5080Å。平均荧光量子数为吸收量子数的 53%。求使用最大吸收和发射波长，多少吸收的能量以荧光的形式散射?

解答 吸收每一个光子的能量：

$$E=h\nu=hc/\lambda=(6.63\times10^{-34}J\cdot s)(3.00\times10^{8}m/s)/(4530\times10^{-10}m)=4.39\times10^{-19}J$$

发射出每一个光子的能量：

$$E=h\nu=hc/\lambda=(6.63\times10^{-34}J\cdot s)(3.00\times10^{8}m/s)(5080\times10^{-10}m)=3.92\times10^{-19}J$$

发射的能量分数：

$$\frac{0.53(3.92\times10^{-19})}{4.39\times10^{-19}}\times100\%=47\%$$

5.40 钠蒸气灯光谱中一道显著的黄线波长为 590nm。含钠蒸气的电子管中激发到此线需要的最小加速势能为多少?

解答 $E=h\nu=hc/\lambda=(6.63\times10^{-34}J\cdot s)(3.00\times10^{8}m/s)/(590\times10^{-9}m)$

$$=(3.37\times10^{-19}J)\left(\frac{1\ eV}{1.60\times10^{-19}J}\right)=2.11\ eV=(2.11\ V)(一个电子电荷)$$

因此激发电子离开原子需要 2.11V，当一个电子从原子外层进入空位时，将发射出 590nm 的光子。

5.41 区分：(a) 质子和光子；(b) 光子和量子。

解答 (a) 质子是原子核中带正电的微粒；光子是具有光能的微粒。

(b) 量子是具有确定能量的能量束，但不一定是光能；光子是光量子(电磁能)。

5.3 光电效应

5.42 波长为 λ 的光以强度 X 照射到金属上，金属每秒发射出 Y 个平均能量为 Z 的光电子。如果：(a)λ 减半；(b) X 加倍，那么 Y 和 Z 各有什么变化?

解答 (a) 如果 λ 减半，每一个光子的能量和发射出的电子的能量加倍。

(b) 光强度加倍，每秒发射出的光电子数 Y 加倍，能量 Z 不变。

5.43 从金属 X 中激发电子需要能量为 $E=3.31\times10^{-20}J$。可用于从金属 X 中激发电子的光最大波长为多少?

解答

$$\lambda=\frac{hc}{E}=\frac{(6.63\times10^{-34}J\cdot s)(3.00\times10^{8}m/s)}{3.31\times10^{-20}J}=6.01\times10^{-6}m$$

5.44 金属银的频率阈值 ν_0 为 1.13×10^{17} Hz。用波长为 15Å 的紫外光照射该金属产生的光电子最大动能为多少?

解 $\nu=c/\lambda=\left(\dfrac{3.00\times 10^{8}\ \text{m/s}}{15.0\text{Å}}\right)\left(\dfrac{10^{10}\text{Å}}{\text{m}}\right)=2.00\times10^{17}\ \text{Hz}$

$$KE=h\nu-h\nu_0=(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})[(2.00-1.13)\times10^{17}\ \text{s}^{-1}]=5.8\times10^{-17}\ \text{J}$$

5.45 用频率为 3.2×10^{16} Hz 的光激发某金属散射出的光电子的动能为同样的金属用频率为 2.0×10^{16} Hz 的光激发的动能的 2 倍。计算金属的 ν_0 值。

解 $KE=h\nu-h\nu_0=h(\nu-\nu_0)$　　$\nu-\nu_0=KE/h$

$KE_2=2KE_1$　　$\nu_2-\nu_0=KE_2/h$　　$\nu_1-\nu_0=KE_1/h$

将等式相除,得到

$$\frac{\nu_2-\nu_0}{\nu_1-\nu_0}=\frac{KE_2/h}{KE_1/h}=2$$

$$\nu_2-\nu_0=2\nu_1-2\nu_0$$

$$\nu_0=2\nu_1-\nu_2=2(2.0\times10^{16}\ \text{Hz})-(3.2\times10^{16}\ \text{Hz})=8\times10^{15}\ \text{Hz}$$

5.46 紫外光的一个光子可激发某金属表面的电子。当同样的金属表面用 2 个与紫外光具有同样能量的红光的光子激发,没有光电子产生。用 Einstein 光电效应解释这一事实。

解 红光光子频率低于临阈频率,一个电子只对应一个光子。

5.47 在光电效应实验中,用频率为 3.0×10^{15} Hz 的光激发金属产生的电子最大动能为 7.5×10^{-18} J,计算金属的 ν_0 值。

解

$$KE=h(\nu-\nu_0)$$

$$7.5\times10^{-18}\ \text{J}=(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(2.00\times10^{16}\ \text{s}^{-1}-\nu_0)$$

$$2.0\times10^{16}\ \text{s}^{-1}-\nu_0=\frac{7.5\times10^{-18}\ \text{J}}{6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}=1.13\times10^{16}\ \text{s}^{-1}$$

$$\nu_0=8.7\times10^{15}\ \text{s}^{-1}=8.7\times10^{15}\ \text{Hz}$$

5.48 频率为 3.0×10^{15} Hz 的光照射在频率阈值为 1.0×10^{15} Hz 的金属表面时,散射出的电子动能为多少?

解 $KE=h\nu-h\nu_0=h(\nu-\nu_0)=(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(2.0\times10^{15}\ \text{s}^{-1})=1.3\times10^{-18}\ \text{J}$

5.49 克服金属银表面和电子之间吸引力的最小能量为 7.5×10^{-19} J。用波长为 360Å 的紫外光照射金属银激发出的电子的最大能量为多少?

解 $KE=h\nu-h\nu_0=\dfrac{hc}{\lambda}-h\nu_0=\dfrac{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\ \text{m/s})}{3.60\times10^{-8}\ \text{m}}-(7.52\times10^{-19}\ \text{J})$

$$=4.77\times10^{-18}\ \text{J}$$

5.50 钨发生光电效应的极限波长为 2600Å。(a) 此波长一个量子的能量为多少? 分别用 J 和 eV 表示。(b) 钨产生光电效应的动能为用波长为 2200Å 的光照射产生光电效应的动能的两倍的光波长为多少?

解 (a) $2600\text{Å}=2600\times10^{-10}\ \text{m}$

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}=\frac{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\ \text{m/s})}{2600\times10^{-10}\ \text{m}}=7.7\times10^{-19}\ \text{J}$$

(b) (1) $KE_{2200}=h\nu-h\nu_0=hc\left(\dfrac{1}{\lambda_{2200}}-\dfrac{1}{\lambda_0}\right)$

(2) $KE_{new}=h\nu-h\nu_0=hc\left(\dfrac{1}{\lambda_{new}}-\dfrac{1}{\lambda_0}\right)$

用(2)除以(1):

$$2=\frac{\dfrac{1}{\lambda}-\dfrac{1}{2600}}{\dfrac{1}{2200}-\dfrac{1}{2600}}\qquad \frac{2}{2200}-\frac{1}{2600}=\frac{1}{\lambda}\qquad \lambda=1900\text{Å}$$

5.51 光电效应中,吸收层吸收光量子,发射出电子。发射电子的动能与吸收光子能量和引起光电效应的最大波长的光子的能量的差值相等。计算用 400nm 的光照射铯产生光电效应的动能。铯产生光电效应的临界(最大)波长为 660nm。

解答 使用题 5.24(b)的结果

电子的动能 $=h\nu-h\nu_{临界}=\frac{hc}{\lambda}-\frac{hc}{\lambda_{临界}}=\frac{1240\ \text{nm}\cdot\text{eV}}{400\ \text{nm}}-\frac{1240\ \text{nm}\cdot\text{eV}}{660\ \text{nm}}=1.22\ \text{eV}$

5.4 Bohr 理论

5.52 计算氢原子 Lyman 线系的第一线和光谱限的波长。

解答 第一线: $\frac{1}{\lambda}=109\ 678\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)=82\ 259\ \text{cm}^{-1}$

$\lambda=1.2157\times10^{-5}\text{cm}$

光谱限: $\frac{1}{\lambda}=109\ 678\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty}\right)=109\ 678\left(\frac{1}{1^2}-0\right)=109\ 678\ \text{cm}^{-1}$

$\lambda=9.1176\times10^{-6}\text{cm}$

5.53 指出 Bohr 能量表达式中各参数的意义:

$$E_n=-k^2\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}$$

解答 m = 电子质量,Z = 元素的原子数,e= 电子的电荷,n= 整数(量子数)

h=Planck 常数,k=Coulomb 定律中的常数

5.54 计算氢原子第一 Bohr 轨道半径。

解答 对于第一轨道,n=1,将其他常数的值代入公式:

$$r=\frac{n^2h^2}{4\pi^2kme^2}$$

得

$$r=\frac{1^2(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}{4(3.14)^2(9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)(9.109\times10^{-31}\text{kg})(1.60\times10^{-19}\text{C})^2}=0.529\times10^{-10}\text{m}=0.529\text{Å}$$

用实验方法得到的氢原子有效半径为 0.53Å

5.55 计算氢原子第一 Bohr 轨道电子能量。

解答 $E=-\frac{ke^2}{2r}=-\frac{(9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)(1.60\times10^{-19}\text{C})^2}{2(0.529\times10^{-10}\text{m})}=-2.178\times10^{-18}\text{J}$

该值与用实验方法得到的气体氢原子失去一个电子所需的能量很接近。

5.56 原子第一 Bohr 轨道半径 a_0 为 5.29×10^{-11}m,用自由空间介电常数值代替 Coulomb 定律常数后,a_0 值为多少?

解答 $a_0=\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi me^2}=\frac{(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2(8.854\times10^{-12}\text{C}^2/\text{N}\cdot\text{m}^2)}{(3.1416)(9.109\times10^{-31}\text{kg})(1.602\times10^{-19}\text{C})^2}=5.29\times10^{-11}\text{m}=0.529\text{Å}$

5.57 如果一原子的基态和激发态的能量差为 4.4×10^{-19} J,从基态跃迁到激发态的光子的波长为多少?

解答 $\lambda=\frac{hc}{\Delta E}=\frac{(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^8\text{m/s})}{4.4\times10^{-19}\text{J}}=4.5\times10^{-7}\text{m}$

5.58 Balmer 线系第三条线是氢原子中哪两个 Bohr 轨道间发生的电子跃迁?

解答 5→2

Balmer 线系第一条:3→2,第二条:4→2,第三条 5→2,第四条 6→2。

5.59 计算 Bohr 定律中的系数:$\frac{2\pi mk^2e^4}{ch^3}$,并与 Rydberg 常数 R 进行比较。

解答 $\frac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}=\frac{2(3.14)^2(9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)^2(9.10\times10^{-31}\text{kg})(1.60\times10^{-19}\text{C})^4}{(3.00\times10^8\text{m/s})(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^3}$

$=1.09\times10^7\text{m}^{-1}=1.09\times10^5\text{cm}^{-1}$

计算结果与 Rydberg 常数相同,保留 3 位有效数字。

5.60 分别用 (a) J/mol;(b) J/原子 表示 Rydberg 常数。

解 (a) $(109\ 678\ \text{cm}^{-1})\left(\frac{12.0\ \text{J/mol}}{\text{cm}^{-1}}\right)=1.32\times10^{6}\text{J/mol}$

↑ 从题 5.25(c)得

(b) $(109\ 678\ \text{cm}^{-1})\left(\frac{1.99\times10^{-23}\text{J}}{\text{cm}^{-1}}\right)=2.18\times10^{-18}\text{J}$/原子

↑ 从题 5.25(a)得

5.61 计算氢原子中电子由第六轨道跃迁到第二轨道发射出的光的频率,并指出此光出现在光谱的哪些区域。

解 $\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{6^2}\right)=(109\ 678\ \text{cm}^{-1})(0.2222)=24\ 373\ \text{cm}^{-1}$

$\nu=\frac{c}{\lambda}=c\left(\frac{1}{\lambda}\right)=(3.00\times10^{10}\text{cm/s})(24\ 373\ \text{cm}^{-1})=7.31\times10^{14}\text{Hz}$

此光出现在氢原子可见光光谱中。电子从高轨道跃迁到第二轨道是 Balmer 线系的组成部分。

5.62 计算氢原子中第二 Bohr 轨道电子的能量。

解

$$E_2=-k^2\left(\frac{2\pi^2me^4}{n^2h^2}\right)$$

$$=-(9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)^2\left(\frac{2(3.14)^2(9.109\times10^{-31}\text{kg})(1.60\times10^{-19}\text{C})^4}{(2)^2(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}\right)$$

$$=-5.44\times10^{-19}\text{J}$$

k= Coulomb 定律中的常数

5.63 对于氢原子,$E_n=-(1/n^2)R_H$,这里 $R_H=2.179\times10^{-18}\text{J}$。求由基态跃迁到 $n=2$ 激发态的光波长。

解

$$\Delta E=(2.179\times10^{-18}\text{J})\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)=1.63\times10^{-18}\text{J}$$

$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E}=\frac{(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^8\text{m/s})}{1.63\times10^{-18}\text{J}}=1.22\times10^{-7}\text{m}$$

5.64 (a) 计算 Li^{2+} 第一和第二 Bohr 轨道半径。(b) 计算这两个轨道间的势能差。(c) 计算这些轨道间的总能量差。

解 (a) $r_1=\frac{n^2h^2}{4\pi^2kmZe^2}$

$$=\frac{1^2(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}{4(3.14)^2(9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)(9.109\times10^{-31}\text{kg})(3)(1.60\times10^{-19}\text{C})^2}$$

$$=1.77\times10^{-11}\text{m}=0.177\text{Å}$$

(r_1 的值为氢原子的 r_1 值 0.529Å 除以锂原子数 3)

$$r_2=n_2^2r_1=4r_1=7.08\times10^{-11}\text{m}=0.708\text{Å}$$

(b) 荷电粒子的势能为 $\text{PE}=k\frac{q_1q_2}{r}$;

$$\text{PE}_1=\frac{9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m}}{\text{C}^2}\frac{(-1.60\times10^{-19}\text{C})(3\times1.60\times10^{-19}\text{C})}{1.77\times10^{-11}\text{m}}=-3.90\times10^{-17}\text{J}$$

$$\text{PE}_2=\text{PE}_1/4=-9.75\times10^{-18}\text{J}$$

$$\Delta\text{PE}=\text{PE}_2-\text{PE}_1=(-9.75\times10^{-18}\text{J})-(-3.90\times10^{-17}\text{J})=2.92\times10^{-17}\text{J}$$

(c) $E_n=-k^2\left(\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}\right)$

$$=-(9.00\times10^9\text{J}\cdot\text{m/C}^2)^2\left(\frac{2(3.14)^2(9.109\times10^{-31}\text{kg})(3)^2(1.60\times10^{-19}\text{C})^4}{1^2(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}\right)$$

$$=-1.95\times10^{-17}\text{J}$$

(对于氢原子 $E_1=9E_1$)

$$E_2=E_1/4=-4.88\times10^{-18}\text{J}$$

$$\Delta E=(-4.88\times10^{-18}\text{J})-(-1.95\times10^{-17}\text{J})=1.46\times10^{-17}\text{J}$$

注意：总能量差为势能的一半。

5.65 能量最低的 X 射线的波长 λ=4.0×10⁻⁸m。用此 X 射线照射发生电子跃迁的 Bohr 轨道的最低能量差为多少？假设其他壳层的电子没有影响，从第二能级跃迁到第一能级的 Z 的最小值为多少？

解答

$$E=h\nu=hc/\lambda=\frac{(6.63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\,\text{m/s})}{4.0\times10^{-8}\,\text{m}}=5.0\times10^{-18}\,\text{J}$$

$$\Delta E_{\text{H}}=\frac{3}{4}(2.178\times10^{-18}\,\text{J})=1.63\times10^{-18}\,\text{J}$$

$$\Delta E=\Delta E_{\text{H}}(Z^2)$$

$$Z^2=\Delta E/\Delta E_{\text{H}}=(5.0\times10^{-18})/(1.63\times10^{-18})=3.06$$

$Z=2$(氦)

5.66 氢原子第一 Bohr 轨道的电子能量为－13.6eV。下列各项中哪一项是可能的 Bohr 轨道电子激发态？(a) －3.4eV；(b) －6.8eV；(c) －1.7eV；(d) ＋13.6eV。

解答

$$E_n=-k^2\frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{n^2h^2}$$

激发态的能量为 $E_n=E_1/n^2$

只有(a)－3.4eV 是－13.6eV 除以整数的平方得到的：(a) －3.4 eV=－13.6 eV/4。

能量为正值的电子(d)必然位于原子之外。

5.67 与完成 Balmer 线系相似，使下述三列数字满足一个涉及整数的方程。

线系 1 波长/Å	线系 2 波长/Å	线系 3 波长/Å
68.26	22.76	11.38
91.02	34.13	18.20
102.40	40.96	22.76
109.22	45.51	26.00

解答 具有整数 n_1 和 n_2 的方程是

$$\lambda=k\left(\frac{1}{n_1}-\frac{1}{n_2}\right)\quad 其中，k=136.52\text{Å}$$

由两个连续数之间的固定差值，我们可以推出其相互关系。

5.68 氢原子基态吸收光子，电子跃迁到第 5 轨道。激发态原子回到基态时，发射出可见光量子和其他量子。此过程中，必定发射出具有何种波长的光？试解释。

解答 发射出可见光表明一些电子跃迁到了第二轨道。原子回到基态必然发生跃迁 2→1。

波长由下式求出：$\frac{1}{\lambda}=109\,678\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$。

5.69 氢原子 Balmer 线系的第一条谱线的波数为 15 200 cm⁻¹，则 Be^{3+} Balmer 线系的第一条谱线的波数为多少？

解答

$$\Delta E_{\text{Be}}=Z^2(\Delta E_{\text{H}})$$

$$\bar{\nu}_{\text{Be}}=16\,\bar{\nu}_{\text{H}}=16(15\,200\,\text{cm}^{-1})=2.43\times10^{5}\,\text{cm}^{-1}$$

5.70 根据类氢原子任意 Bohr 轨道上电子速率表达式，计算氢原子第一轨道上电子的速率，并求此速率与真空中光速的比值为多少？

解答

$$\text{KE}=kZe^2/2r=mv^2/2$$

$$\frac{kZe^2}{r}=mv^2$$

$$v=\frac{\sqrt{kZ}e}{\sqrt{mr}}=\frac{\sqrt{kZ}e}{\sqrt{m}\sqrt{\dfrac{n^2h^2}{4\pi^2kme^2}}}=\frac{2\pi k\sqrt{Z}e^2}{nh}$$

对氢原子：

$$v_1=\frac{2(3.14)(9.00\times10^9\,\mathrm{J\cdot m/C^2})(1)(1.60\times10^{-19}\,\mathrm{C})^2}{1(6.63\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})}=2.18\times10^6\,\mathrm{m/s}$$

$$\frac{c}{v_1}=\frac{3.00\times10^8\,\mathrm{m/s}}{2.18\times10^6\,\mathrm{m/s}}=137$$

真空中光的速率比电子在此轨道上的速率快137倍。

5.71　He^+ 中哪条轨道的跃迁会产生可见光？

解

$$E_n=-k^2\left(\frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{n^2h^2}\right)$$

氦的 Z 为2，跃迁能量为氢原子的 $2^2=4$ 倍。可见光的范围(见题5.28(d))从 2.84×10^{-19} J 到 4.97×10^{-19} J。

对氦，$E_1=-8.712\times10^{-18}$ J　　(H 的 E_1 的4倍)

对任何跃迁

$$\Delta E=E_1\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

所以

$$\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}=\frac{\Delta E}{E_1}=\frac{2.84\times10^{-19}}{-8.712\times10^{-18}}=0.0325\ \text{到}\ \frac{4.97\times10^{-19}}{-8.712\times10^{-18}}=0.0570$$

试误法表明：n_1，n_2 的值只可能为 $4\to3$，$6\to4$，$13\to4$。

5.72　假设存在这样的原子，计算氢原子第一 Bohr 轨道上正子(正电子)的能量。

解　+13.6eV。正子除了电性以外性质与电子相同，这使它的能量与电子能量相同。

5.73　计算氦离子中电子由第4轨道向第2轨道跃迁的能量(在氢原子中，该值为20 437 $\mathrm{cm^{-1}}$)

解　　(20 437)(4) = 81 748$\mathrm{cm^{-1}}$(对 He^+，$Z=2$，$Z^2=4$)

5.74　氘(^2H)的 Rydberg 常数为 109 707 $\mathrm{cm^{-1}}$(该值反应了简单 Bohr 理论的应用，然而 Rydberg常数和轨道半径取决于折合质量而不是电子质量。折合质量与核的质量相比有略微差别)。计算：(a) 氘吸收光谱的最短波长；(b) 氘的电离势；(c) 前三个 Bohr 轨道的半径。

解　(a) 最短波长与最高频率和最高能量相对应。跃迁从最低能态(基态)$n=1$ 到最高能态 $n=\infty$。

$$\tilde{\nu}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty^2}\right)=R=109\ 707\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$\lambda=\frac{1}{109\ 707\ \mathrm{cm^{-1}}}=(0.91152\times10^{-5}\,\mathrm{cm})(10^7\,\mathrm{nm/cm})=91.152\ \mathrm{nm}$$

(b) (a) 中的跃迁在原子的基态离子化是必不可少的。根据5.24(b)的结果，

$$\mathrm{IP}=\frac{1239.8\mathrm{nm\cdot eV}}{91.152\mathrm{nm}}=13.601\ \mathrm{eV}$$

该值略大于 ^1H 的值。

(c) 从公式($Z=1$)　　$r=n^2a_0=n^2(5.29\times10^{-11}\,\mathrm{m})$

得半径为 a_0 的1,4,9倍，即分别为0.529,2.116,4.76Å。

折合质量的校正并不显著(万分之三)，用 a_0 作为 ^1H 的第一 Bohr 轨道完全合适。

5.75　忽略折合质量的影响，He^+ 光谱中哪种光跃迁与氢原子中 Lyman 跃迁波长相等(从 $n=2$ 到 $n=1$)？

解　He^+ 只有一个电子，属于 $Z=2$ 的类氢原子，可应用 Bohr 方程。根据公式：

$$\tilde{\nu}=RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

氢原子中第一 Lyman 跃迁：

$$\tilde{\nu}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$$

考虑质量的影响相当于把 He 的 R 视为与 ^1H 相同。Z^2 项被 n_1 和 n_2 各增加2所补偿。

$$\bar{\nu} = R(2)^2\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{4^2}\right)$$

因此发生的跃迁为从 $n=4$ 到 $n=2$。

5.5 电子衍射

5.76 已知 Einstein 质能方程：$E=mc^2$，Planck 假说为 $E=h\nu$，推导出光子波长和它的质量以及速率的关系。并与根据 de Broglie 电子波长得出的关系式进行比较。

解答

$$E=mc^2=h\nu=hc/\lambda$$

$$\lambda=\frac{hc}{mc^2}=\frac{h}{mc}\quad 类似于\quad \lambda=\frac{h}{mv}\quad (对于电子)$$

5.77 证明 de Broglie 假说应用于在圆形轨道上运动的电子，说明了角动量是量子化的。

解答 de Broglie 假说：　$\lambda=h/mv$

一定轨道上的电子，运动路径等于其跃迁波长的整数倍。

$$2\pi r=n\lambda\quad \lambda=\frac{2\pi r}{n}=\frac{h}{mv}\quad mvr=\frac{nh}{2\pi}$$

5.78 氢原子基态的电子吸收 1.5 倍最低逸出能量。发射出电子的波长为多少？

解答 离子化需要能量 13.6eV，必须吸收 20.4eV，其中 6.8eV 转化为动能。电子的速率计算如下：

$$6.8\ \text{eV}=6.8(1.60\times10^{-19}\text{C})(1\text{V})=1.09\times10^{-18}\text{J}$$

$$\text{KE}=\frac{1}{2}mv^2$$

$$v=\sqrt{\frac{2\text{KE}}{m}}=\sqrt{\frac{2(1.09\times10^{-18}\text{J})}{9.109\times10^{-31}\text{kg}}}=1.55\times10^6\text{m/s}$$

根据 de Broglie 方程：

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{(9.109\times10^{-31}\text{kg})(1.55\times10^6\text{m/s})}=4.70\times10^{-10}\text{m}$$

5.79 使质子束具有 0.050Å 的有效波长所需要的加速电势为多少？

解答

$$v=\frac{h}{m\lambda}=\frac{6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{[1.008/(6.02\times10^{26})\text{kg}](0.050\times10^{-10}\text{m})}=7.92\times10^4\ \text{m/s}$$

$$\text{KE}=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}\left(\frac{1.008}{6.02\times10^{26}}\right)(7.92\times10^4)^2=5.25\times10^{-18}\text{J}$$

$$=(5.25\times10^{-18}\text{J})\left(\frac{1\ \text{eV}}{1.60\times10^{-19}\text{J}}\right)=33\ \text{eV}$$

因质子电荷数量和电子电荷数量相同，所以其需要的加速电势与电子伏特数目相同，为 33V。

5.80 使电子束具有 0.090Å 的有效波长所需要的加速电势为多少？

解答

$$v=\frac{h}{m\lambda}=\frac{6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{(9.109\times10^{-31}\text{kg})(0.090\times10^{-10}\text{m})}=8.09\times10^7\text{m/s}$$

$$\text{KE}=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}(9.109\times10^{-31}\text{kg})(8.09\times10^7\text{m/s})^2=2.98\times10^{-15}\text{J}$$

$$=(2.98\times10^{-15}\text{J})\left(\frac{1\ \text{eV}}{1.60\times10^{-19}\text{J}}\right)=1.86\times10^4\ \text{eV}=18.6\ \text{keV}$$

电势＝18.6 kV

5.81 一质量为 1.0g 的子弹以 100m/s 的速率从枪中射出。其 de Broglie 波长为多少？

解答

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{(1.0\times10^{-3}\text{kg})(100\ \text{m/s})}=6.63\times10^{-33}\text{m}$$

5.82 在电子衍射实验中，以 10.0kV 的电势差加速电子束。求电子束的波长为多少？

解答 使用 de Broglie 方程，电子的质量为 0.911×10^{-30}kg。由动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 等于势能 10.0keV 可求出电子速率。

$$\frac{1}{2}mv^2 = (1.00\times10^4\ \text{eV})(1.602\times10^{-19}\ \text{J/eV}) = 1.602\times10^{-15}\ \text{J} = 1.602\times10^{-15}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$$

$$v = \left(2\times\frac{1.602\times10^{-15}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}{0.911\times10^{-30}\ \text{kg}}\right)^{1/2} = (35.17\times10^{14})^{1/2}\ \text{m/s} = 5.93\times10^{7}\ \text{m/s}$$

从 de Broglic 方程得到：

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{(0.911\times10^{-30}\ \text{kg})(5.93\times10^{7}\ \text{m/s})}$$

$$= \frac{1.23\times10^{-11}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = (1.23\times10^{-11}\ \text{m})(10^{10}\ \text{Å/m}) = 0.123\text{Å}$$

5.83 电子束在含水银蒸气的管中以 4.64V 加速，被蒸气部分吸收，导致汞原子发生电子转移发射出光。如果 1 个入射电子的所有能量都转化为光，发射出的光的波数为多少？

解 ☞ 参见题 5.24(b)，

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{4.64\ \text{eV}}{1240\ \text{nm}\cdot\text{eV}} = 0.00374\ \text{nm}^{-1} = 37\ 400\ \text{cm}^{-1}$$

第6章 原子电子结构

6.1 电子层、电子亚层、轨道

6.1 简要概括下列学者对现在的原子结构理论所做的贡献：(a) Bohr；(b) de Broglie；(c) Heisenberg；(d) Hund；(e) Pauli；(f) Schrödinger。

解答 (a) Bohr 首次提出原子中存在不同能级。

(b) de Broglie 预测电子束的波动性质。

(c) Heisenberg 提出测不准原理，指出小的粒子如电子的位置和动量是不确定的。

(d) Hund 提出不同轨道上电子尽可能以未成对电子的形式存在。

(e) Pauli 提出在同一个原子中没有具有相同量子数的电子存在。

(f) Schrödinger 提出波动方程，比 Bohr 理论更进一步描述了电子的性质。

6.2 $n=3$ 的电子，其 l 值可能为多少？

解答 l 值可能为 0，1 和 2。

6.3 $l=2$ 的电子，其 m_l 值可能为多少？

解答 m_l 值范围为 $-l$ 到 $+l$；这里 m_l 值可能为 $-2, -1, 0, +1$ 和 $+2$。

6.4 $m_l=0$ 的电子，其 m_s 值为多少？

解答 m_s 值只可能为 $-1/2$ 或 $+1/2$，与其他量子数的值无关。

6.5 写出电子在 $3p$ 轨道上的各量子数值。

解答 $n=3$；$l=1$；$m_l=-1, 0$ 或 1；$m_s=1/2$ 或 $-1/2$

6.6 下列条件下各填充电子数为多少？(a) $n=2$ 层上；(b) $n=3$ 层上；(c) 第一个电子进入 $n=4$ 层前的 $n=3$ 层上。

解答 (a) $2n^2=2(2)^2=8$；(b) $2(3)^2=18$；(c) 8（4s 电子比 3d 电子先占据）。

6.7 以适当的字母 (K, L, M, N, s, p, d, f) 表示下列量子数值：(a) $n=1$；(b) $l=2$；(c) $l=0$；(d) $n=3$。

解答 (a) K (b) d (c) s (d) M

6.8 在下列情况中可容纳的最大电子数为多少？(a) $n=4$ 层上；(b) $4f$ 亚层上；(c) 最大主量子数的值为 4 的原子中。

解答 (a) $2n^2=2(4)^2=32$；(b) 14（f 亚层上能容纳的最大电子数）；(c) 36，Kr。该原子没有 $5s$ 电子（Pd，46 号元素，特殊电子构型—$4s^2 4p^6 4d^{10}$，为正确答案）。

6.9 (a) 主量子数为 $n=4$ 的电子，轨道角动量量子数 l 值可能为多少？(b) 轨道角动量量子数 $l=3$ 的电子，磁量子数可以有多少不同的值？(c) s, p, d, f 亚层上分别可容纳多少电子？(d) 轨道角动量量子数为 $l=3$ 的原子轨道上的电子数目最大值为多少？(e) 具有 f 亚层的最小电子层为哪一层？

解答 (a) 3，2，1，0；(b) 7 ($-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$)；(c) s：2，p：6，d：10，f：14；(d) 2（任何轨道上最大电子数都为 2）；(e) 第 4 电子层。

6.10 哪一层最先具有 g 亚层？

解答 因为角动量量子数 l 比主量子数 n 小，g 亚层 l 值为 4，n 的最小可能值为 5。按字母符号 ($KLMNO$)，第 5 层为 O 亚层。

6.11 下列各组的空间分布有什么不同？(a) 1s 和 2s；(b) 2s 和 2p；(c) $2p_x$ 和 $2p_y$。

解答 (a) 2s 较大，为球形；(b) 2p 在空间中沿 x, y, z 轴三个方向分布，每两个轴在一个平面内；

(c)各轨道沿下角标方向伸展。

6.12 描述电子构型中的穿透现象。下面元素中最可能发生穿透的是哪一个？最不可能发生穿透的是哪一个？Zn Ca Br H

解 主量子数较高的电子靠近原子核发生穿透的可能性比主量子数较小的电子大。H 只有一个电子，最不可能发生穿透。最可能发生穿透的是 Zn，它的核电荷为 30，4s 电子可以穿透原子核，比 Ca(核电荷为 20)的 4s 电子和 Br 的 4p 电子穿透能力强。

6.13 原子核坐标为 $x=y=z=0$。(a)如果在 $x=a,y=z=0$ 的有限体积中发现 s 轨道电子的概率为 1.0×10^{-5}，在同样体积范围 $y=a,x=z=0$ 内发现电子的概率为多少？(b)在 p_z 轨道上的电子出现在第二位置上的概率为多少？

解 (a) 1.0×10^{-5}，原子核距离是固定的，s 轨道为球形对称，在两个体积范围出现的几率是相同的；(b) 在 p_x 轨道 $z=0$ 处有个节点，该体积发现电子的概率为 0。

6.14 画出 3p 轨道的示意图，包括 p 轨道平面节点和球面节点性质。

解 见图 6.1

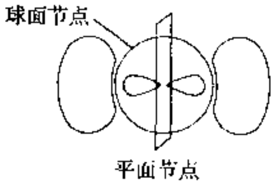


图 6.1

6.15 (a)设一粒子四个量子数分别如下，则 $n=1$ 层有多少粒子？$n=2$ 层呢？$n=3$ 层呢？

n：1，2，3，…

l：$(n-1)$，$(n-3)$，$(n-5)$，…，不包括负数

j：$(l+1/2)$或$(l-1/2)$，如果$(l-1/2)$不是负数

m：$-j$ 到 $+j$，以整数增加

(b)这些量子数适用于原子核中的质子和中子。试解释 ${}^4_2$He，${}^{16}_8$O，${}^{40}_{20}$Ca 的稳定性。

解 (a)

$n=1$
$l=0$
$j=\frac{1}{2}$
$m=-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

2 个核子

$n=2$	
$l=1$	
$j=1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$m=-1\frac{1}{2},-\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+1\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

6 个核子

$n=3$		
$l=2$		0
$j=2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$m=-2\frac{1}{2},-1\frac{1}{2},-\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+1\frac{1}{2},+2\frac{1}{2}$	$-1\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2},1\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

12 个核子

(b) ${}^4_2$He 有 2 个质子和 2 个中子，$n=1$ 层填满了；${}^{16}_8$O 有 8 个质子和 8 个中子，前两个质子层和中子层填满了(2+6=8)；${}^{40}_{20}$Ca 有 3 个质子层和 3 个中子层填满了。

6.16 如果自旋磁量子数 m_s 的可能值为三个($-1/2,0,+1/2$)，那么周期表中第二周期中有多少元素(量子数 n,l,m_l 按通常的定义)？画出标明前 54 种元素假设位置的周期表。

解答 12：

$n=2$			
$l=1$			0
$m_l=-1$	0	+1	0
$m_s=-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$

$1s^3$		
$2s^3$		$2p^9$
$3s^3$		$3p^9$
$4s^3$	$3d^{15}$	$4p^9$

6.17 测不准定律数学表达式为 $\Delta(mv)\Delta x \approx h/4\pi$，这里 $\Delta(mv)$ 表示粒子动量的不确定性，Δx 表示位置的不确定性。(a)如果一质量为 1.00g 的物体沿 x 轴运动速度为 100cm/s，变化量不超过 1cm/s，理论上位置的不确定量为多少？(b)如果一电子速度为 100cm/s，变化量不超过 1cm/s，理论上位置的不确定量为多少？说明为什么测不准定律对宏观物体不适用？

解答 (a)速率的不确定量为 2 cm/s(从 99 cm/s 到 101 cm/s)，所以

$$\Delta x \approx \frac{h}{4\pi\Delta(mv)} = \frac{6.63\times10^{-27}\,\text{erg}\cdot\text{s}}{4(3.14)(2\text{g}\cdot\text{cm/s})} = 3\times10^{-28}\,\text{cm} = 3\times10^{-30}\,\text{m}$$

$$\Delta x \approx \frac{6.63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}}{4(3.14)(2\times9.109\times10^{-31}\,\text{kg}\cdot\text{m/s})} = 3\times10^{-5}\,\text{m} = 30\mu\text{m}$$

(b)可见，质量小的电子有显著的位移不确定量，而宏观物体的位置不需特别精确。

6.18 氢原子基态电子 Schrödinger 方程的解为

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

其中，r 为原子核距离，$a_0=0.529\times10^{-8}$ cm。在空间任何一点发现电子的概率与 $|\psi|^2$ 成比例，应用积分说明氢原子 1s 轨道 $r=a_0$ 上发现电子的最大概率。

解答 在 r 和 $r+dr$ 范围内发现电子的概率为单位体积内发现电子的概率 ψ^2 乘以体积 $2\pi r^2 dr$。从积分中，最大值由相对于半径为 0 每单位体积概率的微分决定。

$$\text{概率} = 2\pi r^2\psi^2 = \frac{2r^2 e^{-2r/a_0}}{a_0^3}$$

$$0 = \frac{2}{a_0^3}\frac{d(r^2 e^{-2r/a_0})}{dr} = \frac{2}{a_0^3}\left(2r(e^{-2r/a_0}) - \frac{2r^2}{a_0}(e^{-2r/a_0})\right)$$

因为只有当 $r\to\infty$ 时，$\psi^2=0$

$$2r - \frac{2r^2}{a_0} = 0$$

$$r\left(1-\frac{r}{a_0}\right)=0 \qquad r=a_0$$

6.2 原子和离子的电子结构

6.19 磷的电子构型是怎样的？

解答 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$

6.20 (a)列出所有 p 亚层上只有一个单电子的元素；(b)列出 s 亚层上只有一个单电子的元素；(c)这两类元素中为同一族的元素是哪些？(d)其余元素出现在多少周期族？

解答 (a) B, Al, Ga, In, Tl——ⅢA 族元素。

(b) H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Cu, Ag, Au, Cr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pt——ⅠA 和ⅠB 族元素及许多具有“特殊”电子构型的元素。

(c) 这些元素在(a)中列出了。

(d) 6 个(注意 Ru, Rh, Pt 都在同一族中)。

6.21 写出原子序数为 6, 16, 26, 36, 56 的元素在周期表中的族数和电子构型。

解

电子构型	族
$1s^2 2s^2 2p^2$	ⅣA 族
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	ⅥA 族
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	ⅧB 族
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	0 族
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$	ⅡA 族

6.22 写出下列元素的电子构型：Fe, F, Li, Na, K, Rb。

解

Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$
Li	$1s^2 2s^1$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$

6.23 许多实验工作者使用重离子轰击锕系元素希望得到超重元素。为使结果确实可信，一些研究工作者在 20 世纪 70 年代就指出 104 号元素和 105 号元素分别为类铪和类钽元素。为什么会这样命名？

解 它们在周期表中分别与铪和钽位于同一族。Mendeleev 用前缀“类”来命名他预测存在的元素。使用前缀是为了表明预期存在的元素与已知的元素位于周期表的同一族中。

6.24 写出 S^{2-} 和 Ni^{2+} 的电子构型。

解 离子构型是从中性原子构型变化而来的。

S^{2-}　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$　　(S　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$)

Ni^{2+}　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$　　(Ni　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$)

6.25 写出下列原子和离子的电子构型：Br^-, Ca, Fe^{2+}, P。

解

Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Fe^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$
P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

6.26 写出基态与下列各电子结构相应的原子符号(如果存在)和离子符号(如果存在)。

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^8$

(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^7 6s^2$

(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$

(e) $1s^2 2s^2 2p^6$

解 (a) Cl; (b) Pd^{2+}(注意因为没有 5s 电子，所以没有中性原子); (c) Eu (6s 电子的出现排除了其他离子的可能性); (d) Cd, Sn^{2+} 或 Sb^{3+}; (e) Ne, F^-, O^{2-}, N^{3-}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}

6.27 写出 Cl^- 和 Ni^{2+} 的电子构型。

解

Cl^-	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Ni^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$

6.28 在 Ni^{2+} 离子中有多少未成对电子？

解 见题 6.27: $3d^8$　$\underset{3d}{\underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}}$，可见存在两个未成对电子。

6.29 写出下列电子构型：(a) Ar 和 S^{2-}；(b) Fe 和 Ni^{2+}；(c) 哪一对为等电子体？为什么？

(d)过渡元素中存在的离子与游离态元素为等电子体的吗？

解答　(a)均为 $1s^22s^22p^63s^23p^6$。

(b) Fe: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$；$Ni^{2+}$：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^8$。

(c) 第一对为等电子体，第二对中最后加上的电子与正离子结构中去掉的电子不同。

(d)只有 Pd 与 Ag^+ 和 Cd^{2-} 为等电子体。

6.30 以铜原子和铜(Ⅱ)离子为例，说明为什么一些离子对应的原子虽不满足构造原理，但该离子的电子构型却很容易预测？

解答　铜的构造构型和实际构型分别为 $4s^23d^9$ 和 $4s^13d^{10}$。

无论将构型设为哪一种，在去掉 3*d* 电子前去掉 4*s* 电子都会得到铜(Ⅱ)离子构型：$4s^03d^9$。

6.31 写出下列离子的电子构型：(a) Co^{3+}；(b) Ni^{4+}；(c) Zn^{2+}。

解答　(a) $[Ar]3d^6$　(b) $[Ar]3d^6$　(c) $[Ar]3d^{10}$

6.32 写出下列离子的电子构型：(a) Ti^{4+}　(b) V^{3+}

解答　(a) $1s^22s^22p^63s^23p^6$　(b) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^2$

6.33 写出下列原子或离子的电子结构：(a) Sc；(b) Pd^{2+}；(c) Os^{2+}。

解答　(a) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^1$

(b) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$ ($5s^0$) $4d^8$

(可以被省略)

(c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^6$ ($6s^0$) $4f^{14}5d^6$

6.34 写出下列原子或离子的电子构型，并写出未成对电子数：(a) C；(b) Cu^{2+}；(c) Zn；(d) Eu；(e) Gd^{3+}；(f) Tl^+；(g) Fe^{3+}；(h) U；(i) Au。

解答

(a) $1s^22s^22p^2$	2
(b) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$	1
(c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}$	0
(d) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^7$	7
(e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^64f^7$	7
(f) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^64f^{14}5d^{10}6s^2$	0
(g) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$	5
(h) $[Rn]7s^26d^15f^3$	4
(i) $[Xe]6s^15d^{10}4f^{14}$	1

6.35 写出下列离子的电子结构：(a) Pb^{2+}；(b) Tl^+；(c) Sn^{2+}；(d)以这些离子为例说明惰性电子对的定义。这些电子对确实为惰性还是反应活性低？

解答　(a) $[Xe]6s^25d^{10}4f^{14}$　(b) $[Xe]6s^25d^{10}4f^{14}$　(c) $[Kr]5s^24d^{10}$

(d)这些电子在最外的 *s* 亚层都有电子对——惰性电子对。这对电子比 *p* 电子更难失去(在这些离子中，*p* 电子已失去)，但它们并不总是不参加反应。它们失去后分别形成 Pb^{4+}、Tl^{3+} 和 Sn^{4+}。

6.36 镍的电子构型为 $[Ar]3d^84s^2$。怎样解释下一个元素 Cu 的电子结构为 $[Ar]3d^{10}4s^1$？

解答　理论上 Cu 的电子构型应为在前一个元素 Ni 的电子构型中添一个电子，即 Cu 的 3*d* 轨道上有 9 个电子。原子序数为 19 的钾原子 3*d* 亚层的能量高于 4*s*，所以 4*s* 上有 1 个电子，3*d* 上没有电子，从 21 号元素开始填充 3*d* 轨道(4*s* 上已经填满)。随着 3*d* 电子的填入，3*d* 能级的平均能量逐渐下降。在过渡系列结束时，3*d* 亚层的能量低于 4*s* 的能量。

另一个原因是 $3d^{10}4s^1$ 的电子构型代表一个全充满和一个半空的轨道，结构稳定；而 $3d^94s^2$ 只有一个全充满的 4*s* 亚层，能量上不如前者稳定。

6.37 写出全电子构型：(a) Mg^{2+}　(b) V

解答　(a) Mg^{2+}　$1s^22s^22p^6$　(b) V　$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^3$

6.38 怎样预测 Rn 以后的稀有气体原子序数，假设这样的元素具有一定的稳定性，便于制备和观察，且该元素基态的 g 轨道未占据电子。

解答 该元素的电子构型为 [Rn] $7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$，所以除原子序数 86 以外，还有 32 个电子，则该元素的原子序数为 118。

6.39 说明为什么铬的 $4s$ 亚层上只有一个电子？

解答 $3d^5 4s^1$ 电子结构有两个半空的亚层，比只有一个半空亚层的 $3d^4 4s^2$ 更稳定。

6.40 (a)写出 Pr^{3+} 基态的电子构型；(b)它有多少未成对电子？

解答 (a) Pr^{3+} 有 56 个电子，比 Pr 中性原子少 3 个。惰性气体 Xe 下一周期的元素填充顺序为 $6s^2$，1 个 $5d$ 电子，然后是整个 $4f$ 亚层，再填充剩下的 $5d$ 亚层，最后是 $6p$ 亚层。通常用多出的 $4f$ 代替第一个 $5d$ 或用多出的 $5d$ 代替 $6s$，但在 Pr^{3+} 中很少出现这种不规则的排布。从中性原子失去 3 个电子形成离子通常先失去最外层，然后是次外层，即失去 $6s$ 和 $5d$ 电子。

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 \quad 或 \quad [Xe]4f^2$$

(b)Pr^{3+} 有 2 个未成对电子。

6.41 Re^{3+} 和 Ho^{3+} 的电子构型是怎样的？各离子中有多少未成对电子？

解答 过渡金属离子和内过渡金属离子的形成首先是从中性原子中失去主量子数最高的电子。

Re^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0 4f^{14} 5d^4$	4 个未成对电子
Ho^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0 4f^{10} 5d^0$	4 个未成对电子

6.3 电子结构的重要性

6.42 元素的哪些性质取决于原子的电子构型，哪些性质与电子构型无关？

解答 电子构型决定元素的化学性质和物理性质。原子核性质与电子构型无关。

6.43 从电子构型方面说明卤素具有相似的化学性质。为什么这些性质并不相同？

解答 由于最外层电子构型($ns^2 np^2$)相似，它们的性质相似。对最外层电子屏蔽的数量和大小的不同使这些性质不同。

6.44 归纳镧系元素在化学性质上的最大相似性(原子序数为 57～71)。

解答 它们的最外两层电子相似($6s^2 5d^1$)，在稳定性上接近于基态。任何时候镧系元素表现出来的性质都与这些性质有关。

6.45 (a)挑选出各组中半径最大的：Ti^{2+}，Ti^{3+}，Ti；F^-，Ne，Na^+

(b) 挑选出各组中电离能最高的：Na，K，Rb；F，Ne，Na

(c)解释为什么 Pd 和 Pt 大小相似。

解答 (a)Ti 和 F^-　(b) Na 和 Ne

(c) Pd 和 Pt 大小相似是由于镧系收缩(从一个周期到另一个周期元素大小的增加由于 14 个额外镧系元素大小减小而被抵消)。

6.46 哪一个离子半径最小：Li^-，Na^+，K^+，Be^{2+}，Mg^{2-}

解答 Be^{2+}，Be 是第二周期的元素，比周期数高的元素小。Be^{2+} 与 Li^+ 是等电子体，但电荷数比 Li 高。

6.47 哪一个原子或离子的半径最大：Mg，Na，Na^+，Mg^{2+}，Al

解答 Na。周期表中同族元素从上到下大小减小，离子也同样。

6.48 从下列元素中选出电离能最小的元素和电离能最大的元素：K　Ca　Se　Br　Kr

解答 K 的电离能最小，Kr 的最大(周期表中电离能从左到右增大，碱金属的最小，惰性气体的最大)。

6.49 从下列各组中选出半径最大的：(a) Co，Co^{2+}，Co^{3+}；(b) S^{2-}，Ar，K^+；(c) Li，Na，Rb；(d)C，N，O；(e) Ne，Na，Mg；(f)La，Lu；(g) Cu，Ag，Au；(h)Ba，Hf

解答 (a) Co(其余的核电荷数相同但电子数较少)

(b) S^{2-}(电子结构都相同但(b)的正电荷数最少)
(c) Rb(周期数最大)
(d) C(在周期表中位于最左边)
(e) Na(第 3 周期的第一个元素)
(f) La(由于镧系收缩,Lu 的半径较小)
(g) Au (Ag 的大小也相同,但在 Au 上存在镧系收缩)
(h) Ba(由于镧系收缩,Hf 的半径较小)

6.50 S^{2-} 和 Te^{2-} 的半径分别为 1.84Å 和 2.21Å。试预测出 Se^{2+} 和 P^{3-} 的离子半径分别约为多少?

解答 可预测 Se^{2-} 的离子半径为 S^{2-} 和 Te^{2-} 的半径的平均值,即 2.02Å,其真实值为 1.98Å。或许有人认为 P^{3-} 的离子半径大于 S^{2-},因为两个离子为等电子体,但硫少一个质子,实际半径为 2.12Å。

6.51 离子化合物 KF 中,K^+ 离子和 F^- 离子的实际半径相同,大约为 1.34Å。推测相应的 K 和 F 的原子半径为多少?

解答 K 的半径应大于 1.34Å,F 的半径小于 1.34Å,因为阳离子半径比其原子小,而阴离子比其原子大。观察到的 K 和 F 的原子半径分别为 2.31Å 和 0.64Å。

6.52 P 的单共价半径为 0.11nm。那么可推测氯的单共价半径为多少?

解答 P 和 Cl 为同一周期的元素,按一般规律 Cl 的半径相对较小。实验值为 0.10nm。

6.53 从 F 原子和 F^-,Ne,Na^+ 的半径趋势,推测 Mg^{2+} 的半径。并推测 Na^{2+} 的可能半径。

解答 知道等电子体 F^-,Ne,Na^+ 的半径后,可推测 Mg^{2+} 的半径。为推测 Na^{2+} 的合理半径,可先假设 F/F^- 的值约等于 Na^+ 和 Na^{2+} 的比值。Mg^{2+} 的半径约为 0.75Å,Na^{2+} 的可能半径为 0.45Å。

6.54 电离势是电离能以前的叫法。解释为什么两者同义。

解答 电子的电离能用电子伏表示在数值上与用伏表示的电离势相等(见题 5.1)。

6.55 C 的第一电离能为 11.2eV。能推断 Si 的电离能比该值大还是比该值小?

解答 小。电离能同族从上到下减小(主要是由于原子的大小减小,也有部分其他原因)。其观测值为 8.1eV。

6.56 Al,Si,S 的第一电离能分别为 6.0,8.1 和 10.3eV。试预测 P 的第一电离能为多少?

解答 由于 p 亚层半空,P 的电子比硫的电子难以离子化。通常右边的元素比左边的元素难以离子化。预测值在 10.3 到 11.0eV 之间,观测值为 10.9eV。

6.57 Li 和 K 的电离能为 5.4 和 4.3eV。推测 Na 的第一电离能为多少?

解答 Na 的第一电离能应介于 Li 和 K 的电离能之间。Na 的第一电离能接近两者的平均值 4.9eV(观测值为 5.1eV)。

6.58 Li,Be,C 的第一电离能分别为 5.4,9.3 和 11.3eV。试推测 B 和 N 的第一电离能为多少?

解答 在给定的周期中电离能(IE)随原子序数的增加而增加。但请注意,从 Li($Z=3$)到 Be($Z=4$)的增加大于从 Be 到 C($Z=6$)。Be 的 $2s$ 亚层的填充使它比对周期表同一列想象的要稳定。下一个元素 B($Z=5$)的 IE 代表两个相反因素的平衡,即由于 Z 增加,IE 比 Be 大,另一方面,由于开始填充新的亚层,IE 减少。可预测 B 的 IE 比 Be 小,B 的 IE 观测值为 8.3eV。

N 由于 $2p$ 亚层半满而较稳定。从 $Z=5$ 到 $Z=6$ 增加了 3.0eV,其他的增加还大于此值,由此 N 的 IE 应大于 14.3eV,其实验值为 14.5eV。

6.59 哪一个元素第一电离能最低:Sr, As, Xe, S, F?

解答 Sr,它为金属。

6.60 说明为什么钠的第二电离能比第一电离能高很多?而镁的第一和第二电离能的差却很小?

解 当电子首次从全充满的 s 和 p 亚层失去时，电离能的变化最大。

6.61 不参照任何表，从下列各组元素中选出电离能最高的元素。(a) Na, P, Cl; (b) He, Ne, Ar; (c) O, F, Ne。

解 (a) Cl(第三周期中 Cl 的位置在最左边)；(b) He; (c) Ne。

6.62 按电离能升高的顺序排列下列各组元素，并说明为什么会有这样的顺序？(a) K^+, Ar, Cl^-; (b) Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}; (c) Na, Mg, Al; (d) K, Ca, Sc; (e) N, O, F; (f) C, N, O; (g) Cu, Ag, Au; (h) Be, B, C; (i) K, Rb, Cs。

解 (a) $Cl^- < Ar < K^+$(它们的电子构型相同，核电荷按顺序增加)

(b) $Fe < Fe^{2+} < Fe^{3+}$(核电荷数相同，但电子数按顺序递减)

(c) Na < Al < Mg(Na 比较大因而易失去电子；Mg 难失去电子，因为电子要从填满的 $3s$ 层失去；Al 的 $3p$ 电子容易失去)

(d) K < Ca < Sc(都是失去 $4s$ 电子)

(e) O<N<F(N 的半空的 p 亚层使 N 较稳定，从而使其电离能比下一个元素 O 大)

(f) C < O < N(同样由于半空轨道的稳定性)

(g) Ag < Cu < Au(镧系收缩使 Ag 和 Au 的大小约相同，但 Au 的核电荷数更大)

(h) B < Be < C($2s$ 电子比 $2p$ 电子难以失去)

(i) Cs<Rb<K (同一族中电离能从上到下减小)

6.63 为什么铜的第一电离能高于钾，而第二电离能却低于钾？

解 Cu 比 K 多 10 个质子和 10 个中子，但电子不会很好地屏蔽核，因此 Cu 的第一电离能较高。K 的第二电离能涉及到从八隅体较内层(完整的 s 加上 p 亚层排布)失去 1 个电子，而 Cu 涉及到从更易电离的 d^{10} 构型中失去 1 个电子，所以 Cu 的第二电离能低于 K 的。

6.64 比较钠、镁、铝的第一电离能和钾、钙、钪的第一电离能。并解释两相邻族第一电离能变化的不同趋势。

解 见题 6.62(c)和 (d)。

6.65 解释电离能的差别：(a) Cu 和 K; (b) K^+ 和 Ca^+; (c) Cu^+ 和 Zn^+。

解 (a)Cu 比 K 多 10 个质子，也多 10 个不完全屏蔽的电子；(b) K^+ 从 $3p^6$ 失去电子 Ca^+ 从 $4s^1$ 失去电子，故后者需要的能量少；(c) Zn^+ 从 $4s^1$ 失去电子，比 Cu^+ 从 $3d^{10}$ 失去电子容易。

6.66 由元素光谱谱线频率能得到哪些性质？(a)原子中某电子的能级；(b)原子电离能；(c)原子的主量子数；(d)原子两个电子能级的能量差；(e)原子电离能和电子亲和能之差。

解 (d)(原子两个电子能级的能量差与发射出的光有关)

6.67 计算铝的前三个电子的电离能之和以及钠的前两个电子的电离能之和。从这些数据来说明电离能并不是影响铝(Ⅲ)的化学稳定性的惟一因素。

解 Al: 53.03eV; Na: 52.20eV。虽然从铝中失去三个电子需要的能量比从钠中失去两个电子需要的能量高，但存在稳定的 Al (Ⅲ)氧化态而不存在 Na(Ⅱ)氧化态，因而其中必定存在其他的影响因素。

6.68 (a)元素的电离能和元素的氧化势的区别是什么？(b)确定 Na^+ 的电子亲和能(包括符号)。

解 (a)电离能指从气态原子中失去电子形成气态离子；它并不是普通的化学过程。氧化势指 25℃时通常状态下原子失去一个或多个电子形成离子。电离能是能量，而氧化势是势。前者不需要任何还原反应就能发生，后者不行。

(b)正离子的亲和能是离子获得额外电子的能量。它是电离能的相反过程。反应为

$$Na^+(g) + e^- \longrightarrow Na(g)$$

此反应是钠电离能的逆反应，所以为−5.1eV。

6.69 PtF_6 为强氧化剂，能发生反应：$O_2(g)+PtF_6(s)\longrightarrow O_2PtF_6(s)$。比较 O_2 的第一电离能(12.5eV)和稀有气体电离能(表 6.1)。如果可能，哪一个稀有气体与 PtF_6 可能发生相似的反应？

表 6.1 稀有气体电离能

气体	氦	氖	氩	氪	氙	氡
电离能/eV	24.46	21.47	15.68	13.93	12.08	10.70

解答 Xe 的电离能与 O_2 相似。在 Bartlett 实验以前"惰性气体"的结构被认为阻碍稀有气体的反应。

6.70 (a)说明电子亲和能为负的意义。任何元素都具有负的电离能吗？(b)写出体现电子亲和能和电离能区别的方程。

解答 (a)负的电子亲和能表示在气体原子得到电子形成气体离子时所需要的能量。不存在电离能为负的元素，即所有的元素从气态原子形成气态离子都需要能量。

(b) 电子亲和能： $A+e^-\longrightarrow A^-$

电离的逆过程：$A^++e^-\longrightarrow A$

6.71 解释下列现象：(a) Cd^{2+} 的半径小于 Sr^{2+}；(b) 容易从 V 和 Nb 混合物中分离出 V，但很难从 Nb 和 Ta 混合物中分离出 Nb；(c) Eu 比 Gd 更易从其他的镧系元素中分离；(d) Sc 和 Y 的电离能比 Ga 和 Tl 高；(e) Ru，Rh，Pd 中电离能逐渐增加，而 Fe，Co，Ni 中电离能逐渐减小；(f) 周期表中第二周期的元素各自都不是该族元素的典型代表；(g) Hf 和 Ba 的大小差别远大于 Zr 和 Sr 的大小差别；(h) 过渡元素的正离子电子结构比中性原子更为常见。

解答 (a) Cd^{2+} 的核电荷比 Sr^{2+} 大 10，这 10 个电子不能 100%屏蔽原子核。

(b) 由于镧系收缩，Nb 和 Ta 几乎同样大小(这是溶解性这类性质的主要影响因素)。

(c) Eu 有+2 氧化态(f^7 半空所以稳定)；大多数镧系元素都没有+2 氧化态(氧化态的不同使分离更容易)。

(d) Ga 和 Tl 失去 p 电子；Sc 和 Y 从填满的 s 亚层失去电子。

(e) Pd 原子的结构为 $4d^{10}5s^0$，离子化将从全部填满的亚层失去电子。

(f) 第二周期元素没有低能量的 d 轨道与其他原子的轨道相互作用，且它们较小。

(g) Hf 和 Ba 原子序数相差 16；Zr 和 Sr 仅相差 2。镧系收缩造成了 Hf 和 Ba 的较大差异。

(h) 见题 6.30。

6.72 解释为什么锡和铅的+2 氧化态比碳和硅的更稳定。说明为什么铅比锡更稳定。

解答 Sn 的 $5s$ 电子和 Pb 的 $6s$ 电子相对稳定——称为"惰性对"。而较轻的Ⅳ族外层 s 电子没有这种稳定性。

6.73 说明为什么过渡元素很少具有+1 氧化态，列出具有+1 氧化态的过渡元素。

解答 只有少数过渡元素的结构含 ns^1 最外亚层。只有ⅠB元素形成的化合物具有+1 氧化态。

6.74 所有镧系元素的稳定化合物中都能形成+3 阳离子。在已知的少量其他类型离子化合物中，由 Ce 组成的系列离子化合物中+4 价最稳定，Eu 为+2 价最稳定。从电子构型来说明这些不常见的离子形式。

解答 Ce^{4+} 具有稳定的惰性气体 Xe 的电子结构。Eu^{2+} 有 61 个电子，电子结构为$[Xe]4f^7$，f 亚层半空而增加了稳定性。

6.75 推测 Co^{3+} 的磁矩。

解答 Co^{3+} 属于 $3d^6$ 离子，有 4 个未成对电子：↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑

$$\mu=\sqrt{n(n+2)}=\sqrt{4(4+2)}=4.9\text{B. M.}$$ (Bohr 磁子的值为 9.27×10^{-24} J/T)。

6.76 推测 Cu^{2+} 的磁矩。

解答 Cu^{2+} 的电子构型为$[Ar]3d^9$。$3d$ 轨道的电子分布如下图，每一个电子用箭头表示，向上或

向下表示自旋方向。

Cu^{2+} ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ (3d) ＿ (4s)

有一个未成对电子，它的磁矩为 $\mu=\sqrt{1(1+2)}=1.73$B. M.

6.77 写出电子构型、未成对电子数和磁性：(a) Co^{3+}；(b) Se^{2-}；(c) Gd；(d) Ni；(e) Gd^{3+}。

解 (a) $[Ar]3d^6$　4　顺磁性　　(b) $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$　0　反磁性

(c) $[Xe]6s^25d^14f^7$　8　顺磁性　　(d) $[Ar]4s^23d^8$　2　反磁性

(e) $[Xe]4f^7$　7　顺磁性

6.78 下列物质中哪一个在磁场中最易受吸引？$TiCl_4$，VCl_3，$FeCl_2$？

解 $FeCl_2$，因为它的未成对电子数最多。

6.79 说明怎样从磁性来判断 $CsAuCl_3$ 中含金(Ⅱ)还是含等摩尔数的金(Ⅰ)和金(Ⅲ)？

解 $CsAuCl_3$ 具反磁性。不含简单的金(Ⅱ)，因为金(Ⅱ)电子数为奇数(可以想象到含 Au—Au 键)。实际上$[AuCl_2]^-$ 离子和$[AuCl_4]^-$离子是等量的，均与 Cs^+ 离子平衡。因此化合物中金(Ⅰ)和金(Ⅲ)是等量的。

6.80 填空：

(a) 在同一________上的两个电子自旋相反。

(b)原子中未成对电子的出现会导致________。

(c) $l=3$ 时，m_l 的值可能从________到________。

(d) 第四周期有 6 个 d 电子的中性原子为________。

(e) 同族元素电离能随原子序数的增加而________。

(f) 能量相等的轨道叫做________。

(g) Ca^{2+} 和 K^+ 的半径相同，因为它具有________。

(h) Sn 的电子构型为[Kr]________。

(i) 原子的 $2p$ 轨道形状相同，但它们的________不同。

(j) 节面上电子出现的概率为________。

解 (a) 轨道；(b) 顺磁性；(c) −3 到 +3；(d) Fe；(e) 降低；(g) 较高的电荷数(电子数相同)；(h) $5s^24d^{10}5p^2$；(i)空间方位；(j)0。

6.81 Li 的第一电离能为 5.4eV。Cl 的电子亲和能为 3.61eV。计算反应 $Li(g)+Cl(g)\longrightarrow Li^++Cl^-$ 的 ΔH。假设该反应在低压下进行以至离子不能相互结合。

解 该反应可分解为两部分反应：(1) $Li(g)\longrightarrow Li^++e^-$　$\Delta E=N_A(IE)$

(2) $Cl(g)+e^-\longrightarrow Cl^-$　$\Delta E=N_A(-EA)$

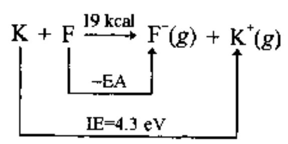
e^-代表电子，注意多出 1 个电子时原子具有正的电子亲和能，该反应为放热。虽然上面两个反应的 ΔH 与 ΔE 有很小差别(相差 $P\Delta V$)，总反应的 ΔH 仍为两个 ΔE 的和(总体积的变化为 0)。

$$\Delta H(\text{总反应})=\Delta E(1)+\Delta E(2)=N_A(IE-EA)$$

$$=(6.02\times10^{23})(1.8eV)(1.60\times10^{-19}J/eV)=170kJ$$

6.82 对气体反应：$K+F\longrightarrow K^++F^-$，在使用静电分离阻止阴阳离子结合的条件下，$\Delta H$ 为 4.3eV。试求 F 的电子亲和能(EA)为多少？

解



$$\Delta H=\left(\frac{19kcal}{mol}\right)\left(\frac{4.18\times10^3J}{kcal}\right)\left(\frac{1eV}{1.60\times10^{-19}J}\right)\left(\frac{1mol}{6.02\times10^{23}atoms}\right)=0.82eV$$

$$4.3eV-EA=0.82eV$$

$$EA=3.5eV$$

• 另外一种解法：$K(g)+F(g) \longrightarrow F^-(g)+K^+(g)$　　$\Delta H=19kcal=0.82eV$

$K(g) \longrightarrow K^+(g)+e^-$　　IE=　　4.3eV

$F(g)+e \longrightarrow F^-(g)$　　$EA=\Delta H-IE=4.3-0.82=3.5eV$

第7章 成键

7.1 键长和键能

注意:在做此章习题前,先熟悉一下表 7.1 和表 7.2(解本节的习题,应具备焓变的知识)。

表 7.1 共价键半径/Å

单键半径						多重键半径	
H	0.28	P	1.10	Te	1.37	C=	0.67
C	0.77	As	1.21	F	0.64	C≡	0.61
Si	1.17	Sb	1.41	Cl	0.99	N=	0.63
Ge	1.22	O	0.66	Br	1.14	N≡	0.55
Sn	1.40	S	1.04	I	1.33		
N	0.70	Se	1.17				

7.1 应用表 7.1 计算 H_2O 分子与 H_2 分子的键长,分别与观察值 0.94Å 和 0.75Å 比较并解释差异。

解答 H 和 O 半径和为 0.94Å,H_2O 分子中 H—O 实际键长也是 0.94Å;两个 H 的原子半径和是 0.56Å,但实际观察到的键长是 0.75Å,这是由于氢的实验共价半径是由除 H_2 以外的其他含氢分子决定的。H_2 是惟一例外的,因为它没有内层电子云。在别的共价分子中,质子"埋藏"到周围的电子云中去,造成半径稍稍变小。

7.2 计算下列分子的键长:

(a) NH_3 (b) SCl_2 (c) CH_2Cl_2 (d) HOCl (e) H_3PO_4 (f) HCN (g) CH_3NH_2

解答 由表 7.1,共价键半径可由原子半径相加而得:

(a) 0.70Å+0.28Å=0.98Å

(b) 1.04Å+0.99Å=2.03Å

(c) C—H 0.77Å+0.28Å=1.05Å, C—Cl 0.77Å+0.99Å=1.76Å

(d) H—O 0.94Å, O—Cl 1.65Å

(e) H—O 0.94Å, O—P 1.76Å

(f) H—C 1.05Å, C≡N 0.61Å+0.55Å=1.16Å

(g) C—H 1.05Å, C—N 1.47Å, N—H 0.98Å

7.3 分别按(a)键能、(b)键长由小到大的顺序排列 C—C , C=C 和 C≡C。

解答 (a) C—C < C=C < C≡C (b) C≡C < C=C < C—C

7.4 $AsCl_3$ 中的键距是 2.20Å,估计一下 As 的共价半径。

解答 As 的共价半径=核间距−氯原子半径=2.20Å−0.99Å=1.21Å

7.5 在几个晶体化合物中,Pt—Cl的距离是 2.32Å,试用此值来计算图 7.1 中的两种化合物的Cl—Cl距离。

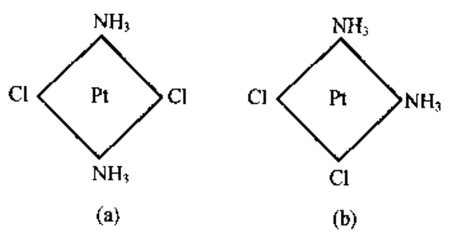


图 7.1

解答　(a)$2(2.32Å)=4.64Å$；(b)应用 Pythagorean 定理，$\sqrt{2}(2.32Å)=3.28Å$

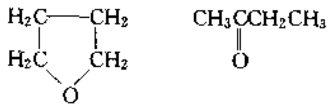
7.6　两种物质分子式相同，都是 C_4H_8O。在气态下，通过电子衍射检测结果发现，A 化合物 C—O的距离是 1.43Å，而 B 化合物的 C—O 距离是 1.24Å。试推测这两种化合物的结构。

解答　化合物 A 中C—O距离是 C 与 O 的单键共价半径之和，

$$0.77Å+0.66Å=1.43Å$$

因此可推断出 O 一定不在末端。这样的结构应是杂环化合物四氢呋喃(如图 7.2(a)所示)。

化合物 B 中，C 与 O 的距离 1.24Å 接近于假定 C 与 O 成双键的距离 1.22Å，因此 O 一定在末端，所以，B 应是丁醇酮(如图 7.2(b)所示)。



(a)　　(b)

图 7.2

7.7　(a) 应用表 7.1 的数据计算 C_2H_2 和 HCN 的分子长度；
(b)根据观察得到的 CO_2 分子中 O 与 O 距离 2.323Å 和表 7.1 中的数据，估计双键氧原子的共价键半径。

解答　(a)　H—C≡C—H 的分子长度等于两个 H 原子半径、两个单键碳半径和两个叁键碳半径之和，即为

$$2(0.28Å)+2(0.77Å)+2(0.61Å)=3.32Å$$

(b) CO_2 分子中 O 到 O 的距离等于两个氧双键半径加上两个碳双键半径，即

$$2x+2(0.67Å)=2.323Å$$

$$x=0.49Å$$

7.8　C—C 单键距离是 1.54Å，问丙烷 C_3H_8 的两个末端碳原子之间的距离是多少？假定任何碳原子的 4 个键均指向正四面体的顶点。

解答　参考图 7.3，由题意知 A 点、B 点表示两个末端碳原子，O 点表示中心碳原子，则

$$\overline{AB}=2\,\overline{AP}=2\left(\overline{AO}\sin\frac{\theta}{2}\right)=2(1.54Å)(\sin 54°44')=2.51Å$$

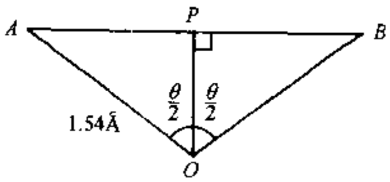


图 7.3

7.9　如果某一个含有4 001个碳单键的聚合物分子中任何一个 C—C—C 都能维持正四面体的角度，则这个聚合物分子的最大长度是多少？

解答　参考图 7.3。

$$d=\overline{AP}=1.54\sin(54.75°)=1.26Å$$

4 001原子中每两个原子之间的距离是$\overline{AP}$，共 4000 个，

$$总距离=4000d=5040Å$$

7.10　用电子显微镜检测某种植物病毒，发现它是由相同的圆柱体颗粒组成，每个颗粒的底面直径为 150Å，长为5 000Å。这种病毒的比体积为 0.75cm^3/g。如果这种病毒颗粒被认为是一个分子，则它的分子量是多少？

解答

$$V=\pi r^2h=(3.14)\left(\frac{150Å}{2}\right)^2(5000Å)=8.83\times10^7Å^3$$

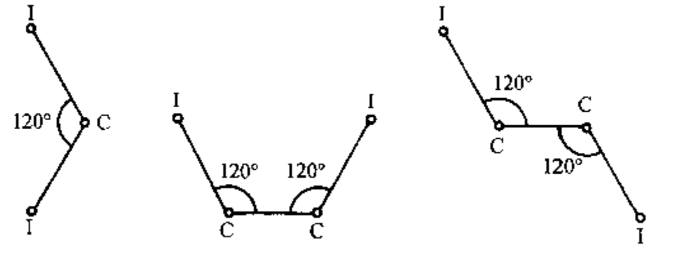
$$=(8.83\times10^{7}\,\text{Å}^3)\left(\frac{10^{-8}\,\text{cm}}{\text{Å}}\right)^3=8.83\times10^{-17}\,\text{cm}^3$$

$$(8.83\times10^{-17}\,\text{cm}^3)\left(\frac{1\text{g}}{0.75\text{cm}^3}\right)=1.18\times10^{-16}\,\text{g/分子}$$

$$(1.18\times10^{-16}\,\text{g/分子})\left(\frac{6.02\times10^{23}\,\text{分子}}{\text{mol}}\right)=7.10\times10^{7}\,\text{g/mol}$$

7.11 应用表 7.1 数据，分别计算 $C_2H_2I_2$ 的每个同分异构体的 I 到 I 的距离。

解答 首先画图如图 7.4 所示，双键化合物的角度为 120°



(a)　　(b)　　(c)

图 7.4

(a) 从表 7.1，我们发现 C—I 的键长是 2.10Å，这是一个 60°的直角三角形 ABD(如图 7.5 所示)的斜边 AB，AD 边是未成键的两个碘原子距离 AC 的一半，因此，$\overline{AC}=2\,\overline{AD}=2(2.10\sin60°)$　3.64Å

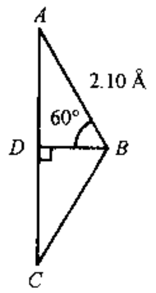


图 7.5

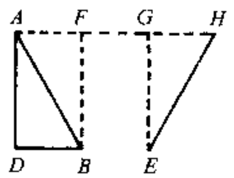


图 7.6

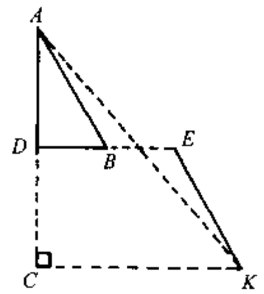


图 7.7

(b) 这与上述情况有关。如图 7.6 所示，I 到 I 的距离是

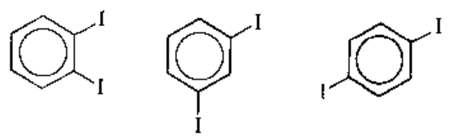
$$\overline{AH}=\overline{AF}+\overline{FG}+\overline{GH}$$

又因为$\overline{AF}=\overline{GH}=\overline{BD}=2.10\cos60°=1.05$Å，$\overline{FG}$是C═C双键的距离，即 1.33Å，因此，$\overline{AH}-1.05+1.33+1.05=3.43$Å

(c) 参考(a)，(b)能解答(c)。I 到 I 的距离是 AK，即直角三角形 ACK 的斜边。如图 7.7 所示，两个直边是 AC 和 CK。由(a)知 $AC=3.64$Å，$\overline{CK}=\overline{AH}$，由(b)知$\overline{AH}=3.43$Å，所以

$$\overline{AK}=\sqrt{(3.64)^2+(3.43)^2}=5.00\text{Å}$$

7.12 假定 C—I 键的共价半径能通过加和求出，那么图 7.8 中二碘苯的三个异构体的 I 到 I 的距离分别是多少？假定苯环是正六边形，而且 C—I 键位于通过正六边形中心的线上。已知苯环上相邻两个碳原子之间的距离是 1.40Å。



(a)　　(b)　　(c)

图 7.8

解答 从正六边形中心到其任何一个顶点的距离是 1.40Å。这是因为正六边形任何相邻两顶点

与六边形中心点构成一个等边三角形。所以：

(a) 如图 7.9(a)所示，六边形中心到碘原子的距离即等边三角形的一个边，为 1.40Å＋0.77Å＋1.33Å＝3.50Å。因为等边三角形三边相等，所以 I 到 I 的距离也是 3.50Å

(b) 由图 7.9(b)知，I 到 I 距离的一半是$(\sqrt{3}/2)(3.50Å)$，所以 I 到 I 的距离是$\sqrt{3}(3.50Å)=6.06Å$

(c) 由图 7.9(c)知，I 到 I 的距离是 2(3.50Å)＝7.00(Å)

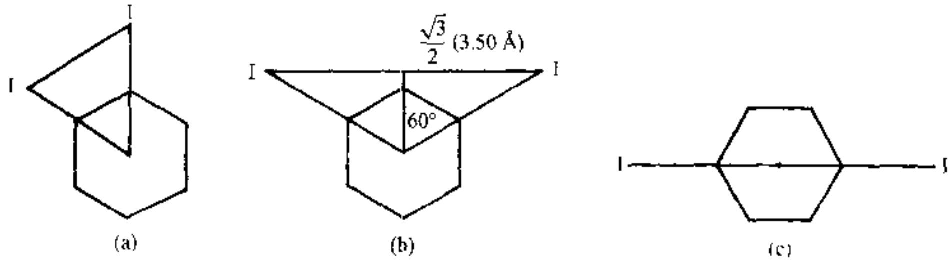


图 7.9

7.13 估计并四苯(如图 7.10(a)所示)碳架的长度和宽度。假定六边形相邻两碳原子之间的距离都是 1.40Å。

解答 它的宽度为六边形中心到它的一个顶点距离的两倍。

它的长度为 $8x$，x 表示如图 7.10(b)中所示的距离。

$$x=1.40(\sqrt{3}/2)=1.40(0.866)=1.21Å$$
$$8x=9.68Å$$

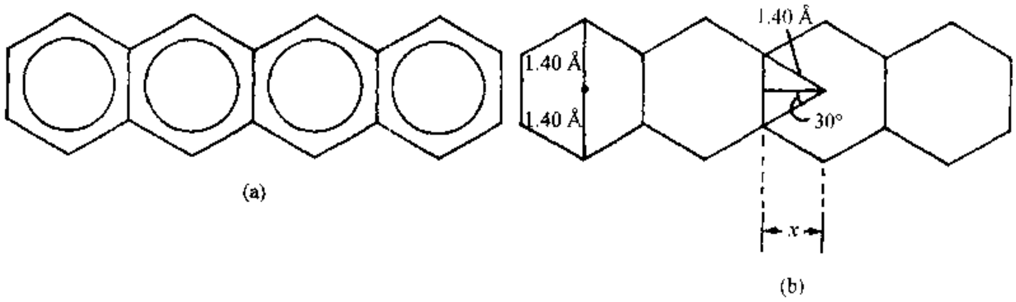


图 7.10

7.14 有两种 $C_2H_4I_2$ 的结构异构体，(a)异构体的两个 I 与同一个碳相连，求 I—I 的距离。(b) 异构体随着 CH_2I 基团绕 C—C 键轴旋转，I—I 距离有一最小值和最大值。假定四面体角度是 109.5°；假定共价键半径具有加和性(提示：参考题 7.8 和 7.11)。

解答 (a)如图 7.11(a)所示，I—C 距离是 2.10Å，I—C—I 的角度是 109.5°

$$x=2.10\sin(54.75°)=1.71Å$$
$$2x=\text{I—I 距离}=3.42Å$$

(b)由图 7.11(b)知：

$$x=2.10\cos(70.5°)=0.701Å$$
$$\text{I—I 距离}=2x+1.54Å=2.94Å$$

(c)由图 7.11(c)知：

$$y=2.10\sin(70.5°)=1.98Å$$

I 原子到分子中心的距离可由 Pythagorean 定理计算：

$$d=\sqrt{(1.98)^2+(0.77+0.701)^2}=2.47Å$$

所以，I—I 距离是 $2d=4.94Å$。

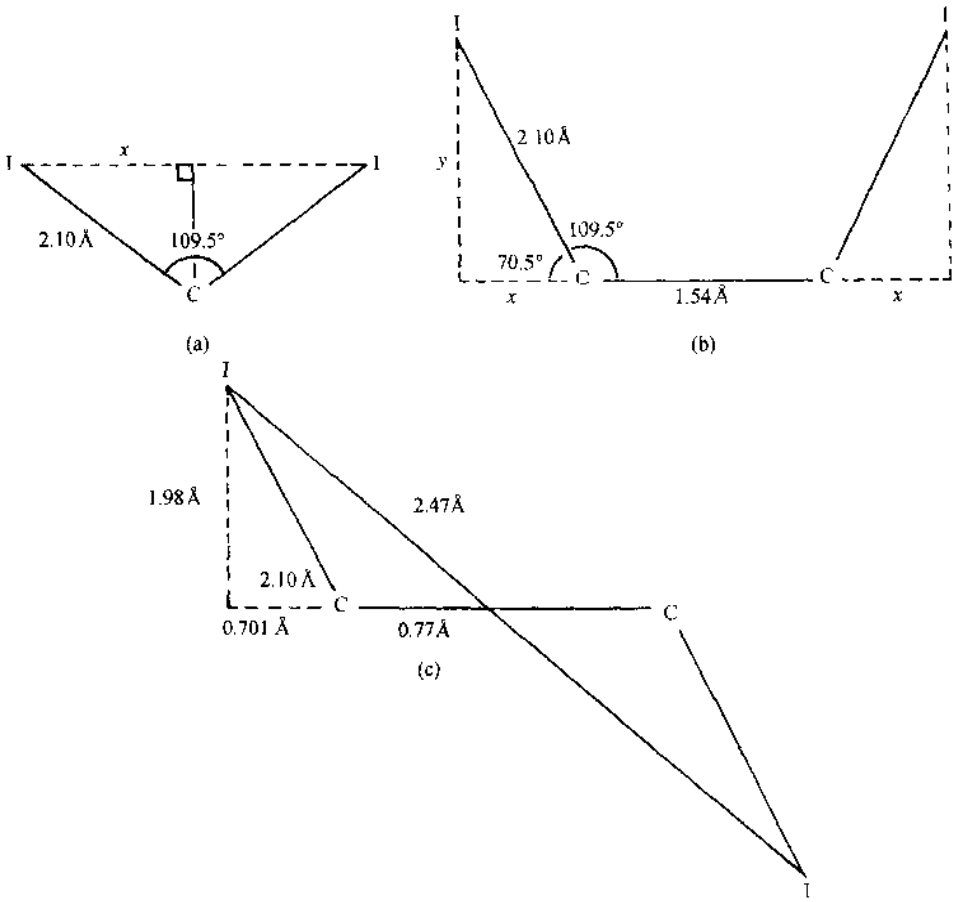


图 7.11

7.15 BI_3 是一个对称平面分子，所有 B—I 键彼此成 120°角，I –I 距离测得是 3.54Å。根据以上信息和表 7.1，求硼的共价半径。已知所有的键都为单键。

解答 在图 7.12 中，

$$x = d_{I-B} = 1.77/(\sin 60°) = 2.04\text{Å}$$

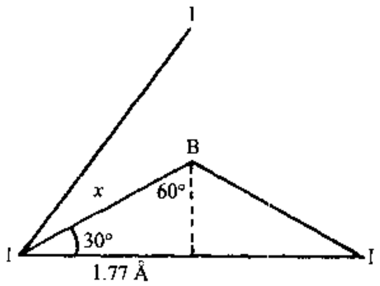


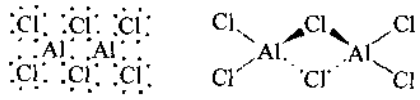
图 7.12

又因为 I 的共价半径是 1.33Å，所以

$$r_B = (2.04\text{Å}) - (1.33\text{Å}) = 0.71\text{Å}$$

7.16 $Al_2Cl_6(g)$有桥结构，这种结构是两个 Al 原子分享两个 Cl 原子，这样的结果是两四面体分享一个公用的桥。根据 Lewis 标注法解释这种结构，并与双键分子如 C_2Cl_4 比较，说明它们的异同点。

解答



每一个“氯离子”都与1或2个铝“离子”形成同等的共价键。以前曾有人对 $H_2C{=}CH_2$ 做过类比，认为 C═C 双键的形成是两个碳原子四面体的两个顶点被分享。

7.17 金刚砂 SiC 和刚玉 Al_2O_3 是重要的工业研磨剂。根据这两种化合物结构来解释它们的硬度特性。

解答 具有硬度是由于原子通过强化学键以三维排列方式结合在一起的缘故。SiC 具有金刚石结构，Al_2O_3 中的键不仅具有共价键特性而且具有离子键特性。

7.18 C—C 键能是 343kJ/mol，请预测 Si—Si 单键键能。

解答 第三周期非金属元素之间形成的共价键通常比第二周期中它们邻族元素原子形成的键弱。所以，Si—Si键比C—C键弱，从而Si—Si键键能应小于 300kJ/mol。

7.19 应用键能数据(表7.2)，估计每克 CH_4 和 C_8H_{18} 完全燃烧，哪一个产生的热更多？假定所有反应物和产物都处于气体状态。

解答 每摩尔 CH_4

$$CH_4+2O_2\longrightarrow CO_2+2H_2O$$

$$4C{-}H\quad 2O_2\quad 2C{=}O\quad 4H{-}O$$

$$4(100)+2(119.2)-2(177)-4(111)=-160\text{kcal/mol}$$

$$\Delta H=(-160\text{kcal/mol})\left(\frac{1\text{mol}}{16.0\text{g}}\right)=-10.0\text{kcal/g}$$

每摩尔 C_8H_{18}

$$C_8H_{18}+\frac{25}{2}O_2\longrightarrow 8CO_2+9H_2O$$

$$18(C{-}H)\quad 7(C{-}C)\quad \frac{25}{2}(O_2)\quad 16(C{=}O)\quad 18(H{-}O)$$

$$18(100)+7(82)+\frac{25}{2}(119.2)-16(177)-18(111)=-966\text{kcal/mol}$$

$$\Delta H=(-966\text{kcal/mol})\left(\frac{1\text{mol}}{114\text{g}}\right)=-8.47\text{kcal/g}$$

每克甲烷产生更多的热。

表7.2　298K 时键能

单键	D		单键	D		多重键	D	
	kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol
H—H	104.2	436.0	N—N	32	134	C═C	146	611
H—C	100	418	N—F	56	234	C≡C	200	837
H—N	93	389	N—Cl	37	155	C═N	147	615
H—O	111	464	O—O	33	138	C≡N	213	891
H—F	135	565	O—F	45	188	C═O	177	741
H—S	81	339	O—Si	106	444	C≡O	256	1070
H—Cl	103.2	431.8	O—Cl	50	209	N═N	100	418
H—Br	88	368	O—S	124	519	N≡N	226	946
H—I	71	297	F—F	37.8	158	O_2 中的键	119.2	498.7
C—C	82	343	P—Cl	78	326			
C—N	64	268	S—S	49	205			
C—O	83	347	Cl—Cl	58	243			
C—F	102	427	Cl—I	50	209			
C—S	61	255	Br—Br	46	192			
C—Cl	79	330	I—I	36	151			
C—Br	66	276						
C—I	52	218						

7.20 根据 ClF 的键能(D,61kcal/mol)和表7.2中的数据，计算 Cl 的电负性(EN)。

解答　$$\Delta = D(\text{ClF}) - \sqrt{D(\text{F}_2)D(\text{Cl}_2)} = 61 - \sqrt{(38)(58)} = 14\text{kcal/mol}$$

$$\text{EN(F)} - \text{EN(Cl)} = 0.208\sqrt{\Delta}$$

$$\text{EN(Cl)} = \text{EN(F)} - 0.208\sqrt{\Delta} = 4.0 - 0.78 = 3.2$$

而电负性表中 Cl 的电负性是 3.0，这个值是许多化合物中 Cl 电负性的平均值。

7.21 元素电负性的周期性变化在哪些方面不同于它的电离能的变化？

解答　电负性仅仅是半定量的，因此它随元素的周期性变化很少详细阐述，而且一些稀有气体元素电负性尚未确定。

7.22 区别电负性和电子亲合势。

解答　电负性表示形成共价键的原子对成键电子对的相对吸引力；而电子亲合势是当一个气态原子或离子得到一个电子，形成气态离子所放出的能量。

7.23 应用表 7.2 中的键能数据并假定 H 的电负性为 2.1，估计 S 和 Cl 的电负性。

解答　$$\Delta = D(\text{H—S}) - \sqrt{D(\text{H—H})D(\text{S—S})} = 81 - \sqrt{(104.2)(49)} = 9.5\text{kcal/mol}$$

$$\text{EN(S)} = \text{EN(H)} + 0.208\sqrt{9.5} = 2.1 + 0.64 = 2.74$$

$$\Delta = D(\text{H—Cl}) - \sqrt{D(\text{H—H})D(\text{Cl—Cl})} = 103.2 - \sqrt{(104.2)(58)} = 25\ \text{kcal/mol}$$

$$\text{EN(Cl)} = \text{EN(H)} + 0.208\sqrt{25} = 2.1 + 1.04 = 3.1$$

7.24 由表 7.2 中的键能数据和 F 的电负性来估计 N 的电负性。将结果与电负性表中的值比较，有何差异？并加以解释。

解答　注意：应用单键的键能。

$$\Delta = D(\text{N—F}) - \sqrt{D(\text{N—N})D(\text{F—F})} = 56 - \sqrt{(32)(37.8)} = 21\ \text{kcal/mol}$$

$$\text{EN(N)} = \text{EN(F)} - 0.208\sqrt{\Delta} = 3.05$$

而电负性表中 N 的值是 3.0，此值是对许多化合物的平均值。

7.25 1934 年，R. S. Mulliken 提出，元素的电负性等于它的电离能和电子亲合势的平均值。当电离能和电子亲合势以电子伏特为单位时，可以确定每个卤素的电负性值，并将此结果与 Pauling 电负性值比较。

	电离能	电子亲合势
F	17.41	3.34
Cl	13.01	3.61
Br	11.84	3.36
I	10.45	3.06

解答

	平均值	Pauling 电负性	比值
F	10.38	4.0	2.6
Cl	8.31	3.0	2.8
Br	7.60	2.8	2.7
I	6.76	2.5	2.7

电离能和电子亲合势的平均值，除以 Pauling 电负性所得值每次几乎相等，这表明这两次测量值是成比例的。

7.26 由表 7.2 中的键能数据，计算 HF 分子中的额外离子共振能。

解答　$$\Delta(\text{HF}) = 135 - \sqrt{(104)(38)} = 72\text{kcal/mol}$$

7.27 假定 $\Delta H_f(\text{H}) = 218\text{kJ/mol}$，求出 H—H 键能，分别以 kJ/mol 和 kcal/mol 表示。

解答　将气态 H_2 离解成 H 原子所需能量即为 H—H 键能

$$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}$$

对此反应　$\Delta H = 2\Delta H_f$

$$\Delta H = 2(218\text{kJ/mol}) = 436\text{kJ/mol} = \frac{436\text{kJ/mol}}{4.184\text{kJ/kcal}} = 104\text{kcal/mol}$$

7.28　由表 7.2 的键能数据估计 NH_3 的生成焓。

解答　$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

因 NH_3 中有 3 个 N—H 键，故

$$3H(g) + N(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad -3D(\text{N—H}) = -279\text{kcal}$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) \longrightarrow N(g) \qquad \frac{1}{2}D(N_2) = 113\text{kcal}$$

$$\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow 3H(g) \qquad \frac{3}{2}D(H_2) = 156\text{kcal}$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H_f = -10\text{kcal}$$

可见，此值与实验值(−11kcal/mol)具有相同的数量级。

7.29　估计 CH_4 中的C—H键能，已知条件是 CH_4 的生成焓为−17.9 kcal/mol，氢气的键能为 104.2kcal/mol，碳的升华焓为 171.7kcal/mol。并用焓图表示。

解答　CH_4中 C—H 键能等于打开四个 C—H 键所需能量的 1/4。

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g)$$

求焓变具体步骤如下：

$$C(s) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H_{sub} = 171.7\text{kcal}$$

$$2H_2(g) \longrightarrow 4H(g) \qquad 2D(H_2) = 2(104.2)\text{kcal}$$

$$CH_4(g) \longrightarrow C(s) + 2H_2(g) \qquad -\Delta H_f = 17.9\text{kcal}$$

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H = 398.0\text{kcal}$$

所以，C—H 键能$=(1/4)\Delta H = 99.5$ kcal/mol。焓图如图 7.13 所示。

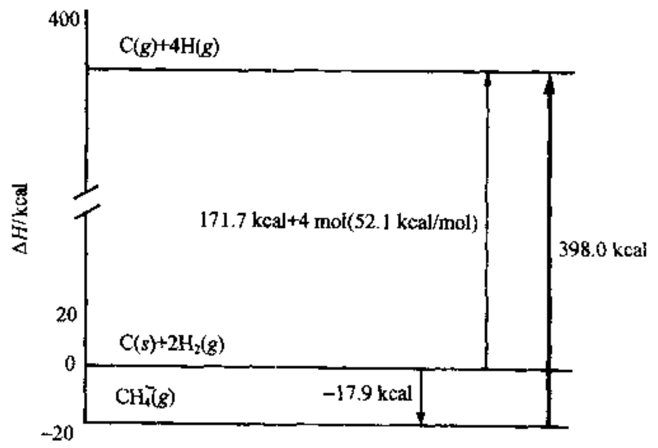


图 7.13

7.30　气态环己烷的燃烧焓为−944.4 kcal/mol，气态环丙烷的燃烧焓为−496.8kcal/mol。分别计算它们与 1molO_2 反应的焓变，并解释它们的差异。

解答　环己烷的焓变为−104.9kcal/mol O_2，环丙烷焓变为−110.4kcal/mol O_2，这是因为环丙烷是三元环，它的张力使它处于高能量状态，所以当它与 O_2 反应时，放出更多的能量。

7.31　由 H_2 和 Cl_2 的键能与 HCl(*g*)的生成焓(−22.1 kcal/mol)计算 HCl 的键能，即 *D*(HCl)。

解答

$$HCl(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \qquad -\Delta H_f^{\ominus}(HCl) = 22.1\text{kcal}$$

$$\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H(g) \qquad \frac{1}{2}D(H_2) = 52.1\text{kcal}$$

$$\frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad \frac{1}{2}D(Cl_2) = 29.0\text{kcal}$$

所以，可分别通过上述等式及对应焓变的线性组合求出 HCl 的键能，即 $D(HCl)$：

$$HCl(g) \longrightarrow H(g)+Cl(g) \qquad D(HCl)=-\Delta H_f^{\ominus}(HCl)+\frac{1}{2}D(H_2)+\frac{1}{2}D(Cl_2)$$

$$=22.1kcal+52.1kcal+29.0kcal=103.2kcal$$

7.32 已知 PH_3 和 $P(g)$ 的生成焓分别为 5.5 kcal/mol 和 79.8kcal/mol，求平均 P - H 键能，并应用适当的电负性值估计 P_2 分子的键能。

解答

$$\frac{1}{4}P_4+\frac{3}{2}H_2 \longrightarrow PH_3 \qquad \Delta H_f=5.5kcal \qquad ①$$

$$\frac{1}{4}P_4 \longrightarrow P(g) \qquad \Delta H=79.8kcal \qquad ②$$

$$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H(g) \qquad \Delta H=52.1kcal(见表 7.2) \qquad ③$$

①式－②式－3×③式得

$$P(g)+3H(g) \longrightarrow PH_3 \qquad \Delta H=5.5-79.8-3(52.1)=-230.6kcal$$

P—H 键能 $=1/3\Delta H=76.9$ kcal

$$EN(P)-EN(H)=2.1-2.1=0.0=0.208\sqrt{\Delta}$$

$$\Delta=0.0=D(P—H)-\sqrt{D(P_2)D(H_2)}$$

$$D(P—H)=\sqrt{D(P_2)D(H_2)}$$

$$D(P_2)=[D(P—H)]^2/D(H_2)=(76.9)^2/(104.2)=57kcal/mol$$

7.33 由 ΔH_f(Br 原子)能求出 Br—Br 键能吗？

解答 不能。因为 ΔH_f(Br 原子)是指参加反应的 Br_2 处于标准状态下，而此时它是液体而不是气体。

7.2 偶极矩

7.34 区别极性键和极性分子。偶极指的是哪一个？

解答 电负性不同的两个原子成键形成的是极性键。而当分子中只有一个极性键或有多个极性键但这些极性键不是对称分布，从而不能使极性抵消时，这个分子就是极性分子。极性分子通常被称作有偶极矩。

7.35 预测 Br_2 和 ICl 哪一个沸点更高？

解答 这两种分子电子数相等，但 ICl 有偶极矩，所以 ICl 沸点更高。1atm 下测得 ICl 和 Br_2 的沸点分别为 97.4℃和 58.78℃。

7.36 按偶极矩由小到大，对 BF_3，H_2S 和 H_2O 进行排序。

解答 $BF_3<H_2S<H_2O$

BF_3，因为它的对称性，其偶极矩为零。

由于 H—S 键比 H—O 键的极性低，所以 H_2S 比 H_2O 偶极矩低。

7.37 (a)如果一个分子没有极性共价键，它有偶极矩吗？

(b)一个分子有极性共价键，但可能没有偶极矩，为什么？

解答 (a)没有。

(b)如果分子(如 CCl_4 与 CO_2)中所有极性键对称分布，则极性抵消，所以偶极矩为 0。

7.38 按由小到大的顺序排列键的极性：SbH_3，AsH_3，PH_3 和 NH_3

解答 H(2.1)分别与 P(2.1)，As(2.0)，Sb(1.9)和 N(3.0)的电负性差异由小到大，所以键的极性顺序为 $PH_3<AsH_3<SbH_3<NH_3$。

7.39 SO_2 和 CO_2 的偶极矩分别为 5.37×10^{-30}C·m 和 0 C·m。由此说明它们的分子形状。

解答 O 的电负性比 S 或 C 大，因而 S—O 和 C—O 键应是极性键，O 带负电荷。

因为 CO_2 净偶极矩为零，所以两个 C—O 键矩一定正好抵消。所以这两个键只能在一条直线上(分子的净偶极矩等于偶极矩的矢量和)。

而 SO_2 分子存在偶极矩，表示此分子不是直线型的，而是弯曲的。

7.40 NH_3，AsH_3 和 BF_3 的偶极矩分别是 $4.97\times10^{-30}C\cdot m$，$0.60\times10^{-30}C\cdot m$ 和 $0.00\times10^{-30}C\cdot m$，由此说明它们的分子形状。

解答 NH_3 和 AsH_3 都是角锥型的，而 BF_3 是平面型。

仅仅根据偶极矩不能对 NH_3 和 AsH_3 的角锥相对平直度作出任何结论，因为 N 和 As 的电负性不同。

7.41 偶极矩有时用 debyes(D)作为单位，

$$1D=10^{-18}esu\cdot cm$$

电荷的静电单位(esu)是这样定义的：$1C=2.998\times10^9 esu$，问在 SI 制中 1D 的值是多少?

解答
$$1D=(10^{-18}esu\cdot cm)\left(\frac{1C}{2.998\times10^9 esu}\right)\left(\frac{1m}{10^2 cm}\right)=3.336\times10^{-30}C\cdot m$$

7.42 已知 HCl 的偶极矩(103D)和 HI 的偶极矩(0.38D)，应用表 7.1 数据来比较 HCl 中 H 原子上的电荷数：

(a)和 HI 中 H 原子上的电荷数相比；

(b)和带单位正电荷的正离子(其电荷数是 $4.80\times10^{-10}esu$)相比。

解答 (a)假定正负电荷分别集中在 H 和卤素原子上，则由表 7.1 计算出 HCl 和 HI 的电荷中心的距离分别为 1.27Å 和 1.61Å。电荷数 δ=偶极矩/电荷中心距离 d

对 HCl：
$$\delta=\frac{偶极矩}{d}=\frac{1.03\times10^{-18}esu\cdot cm}{1.27\times10^{-8}cm}=8.11\times10^{-11}esu$$

对 HI：
$$\delta=\frac{0.38\times10^{-18}esu\cdot cm}{1.61\times10^{-8}cm}=2.4\times10^{-11}esu$$

HCl 中 H 原子电荷是 HI 中 H 原子电荷的 3 倍多，这与"氢与氯的电负性差比氢与碘的电负性差大"一致。

(b)HCl 中的氢原子电荷约等于单位正电荷的 1/6 。

7.43 HBr 的偶极矩是 $2.60\times10^{-30}C\cdot m$，原子间距是 1.41Å。问 HBr 的离子性百分比是多少?

解答 当核间距一定时，一个 100%离子"分子"的偶极矩是

$$(1.60\times10^{-19}C)(1.41\times10^{-10}m)=2.26\times10^{-29}C\cdot m$$

真实分子的偶极矩比这少，HBr 的离子性为

$$\frac{2.60\times10^{-30}C\cdot m}{2.26\times10^{-29}C\cdot m}\times100\%=11.5\%$$

7.44 某个双原子分子的偶极矩为 1.2D，键长为 1.0Å。求其每个原子的电荷分数(以 e 为单位)。

解答
$$\delta=\frac{偶极矩}{d}=\frac{1.2D}{1.0\times10^{-8}cm}=\frac{1.2\times10^{-18}esu\cdot cm}{1.0\times10^{-8}cm}=1.2\times10^{-10}esu$$

电荷分数(以 e 为单位)为

$$\frac{1.2\times10^{-10}esu}{4.8\times10^{-10}esu/e}=0.25e=25\%e$$

7.45 LiH 的偶极矩为 $1.964\times10^{-29}C\cdot m$，原子间距为 1.596Å，问 LiH 分子中离子特性(参考题 7.43)为多少?

解答 对假想完全离子化的 Li^+H^-，又已知其间距为 1.596Å，则其偶极矩为

μ(假想的)=(1 电子电荷)(间距)=$(1.602\times10^{-19}C)(1.596\times10^{-10}m)=2.557\times10^{29}C\cdot m$

真实分子的离子性=真实偶极矩/假想完全离子化的偶极矩

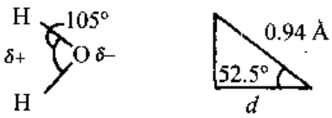
$$=\frac{1.964\times10^{-29}C\cdot m}{2.557\times10^{-29}C\cdot m}=0.768$$

这个键的离子性计算结果是 76.8%。

7.46 H_2O 分子中 H—O—H 键角是 105°，应用水的偶极矩和原子共价半径确定水分子中的

O原子的电荷数。

解 $$\mu=1.85\text{D}=1.85\times10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}=\delta d$$



$$\cos 52.5°=d/0.94\text{Å}$$

$$d=(0.609)(0.94\text{Å})=0.572\text{Å}$$

$$\delta=\frac{\mu}{d}=\frac{1.85\text{D}}{0.572\text{Å}}=\frac{1.85\times10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}}{0.572\times10^{-8}\text{cm}}=3.2\times10^{-10}\text{esu}$$

这个值是电子电荷(4.8×10^{-10} esu)的0.67倍。

7.47 在某给定的电势下，某对平行板分别在真空状态和当HCl在两板之间时带有电荷如表所列。两个不同温度下HCl的浓度是相同的。试解释这些数据。

	0℃电荷	100℃电荷
充满HCl	5×10^{-8}C	3×10^{-8}C
真　空	1×10^{-8}C	1×10^{-8}C

解 温度越高，热搅动越多且HCl分子有序性越少。而越有顺序性，这种影响就越大。

7.48 假定带相反电荷的离子位于距离等于键长的地方，则由偶极矩的观察值和计算值的比率可估计某单键的离子性百分比。HCl、HBr和HI的偶极矩的观察值分别是1.03D、0.79D和0.38D。分别求这些化合物中键的离子性百分比。所得结果是否与额外的离子共振能量值相符？

解 由表7.1中数据计算键距

H—Cl　$0.28\text{Å}+0.99\text{Å}=1.27\text{Å}$

H—Br　$0.28\text{Å}+1.14\text{Å}=1.42\text{Å}$

H—I　$0.28\text{Å}+1.33\text{Å}=1.61\text{Å}$

对HCl：
$$\delta=\frac{\mu}{d}=\frac{1.03\times10^{-8}\text{esu}\cdot\text{cm}}{1.27\times10^{-8}\text{cm}}=8.11\times10^{-11}\text{esu}$$

$$[(8.11\times10^{-11}\text{esu})/(4.80\times10^{-10}\text{esu})]\times100\%=16.9\%\text{离子性}$$

对HBr：
$$\delta=\frac{0.79\times10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}}{1.42\times10^{-8}\text{cm}}=5.6\times10^{-11}\text{esu 或 }12.0\%\text{ 离子性}$$

对HI：
$$\delta=\frac{0.38\times10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}}{1.61\times10^{-8}\text{cm}}=2.4\times10^{-11}\text{esu 或 }5.0\%\text{ 离子性}$$

$$\Delta=\left[\frac{\text{EN(X)}-\text{EN(H)}}{0.208}\right]^2=\left(\frac{0.9}{0.208}\right)^2=18\ (\text{对于 HCl})$$

$$=\left(\frac{0.7}{0.208}\right)^2=11\ (\text{对于 HBr})$$

$$=\left(\frac{0.4}{0.208}\right)^2=4\ (\text{对于 HI})$$

所得结果与Δ的值相当吻合。

7.3 其他的分子间力

7.49 按稳定性增加的顺序排列下列几种相互作用力：共价键，van der Waals力，氢键，极性作用力。

解 van der Waals力<极性作用力<氢键<共价键

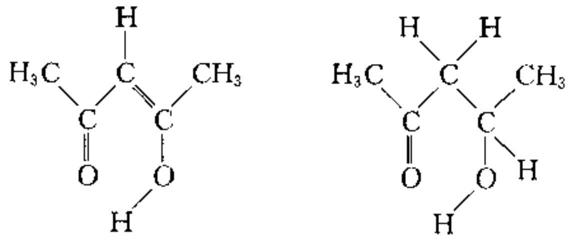
7.50 由于氢键的作用，水有哪些特性？请列出。

解 高熔点、高沸点、高蒸发热、相对于水冰的密度低、高比热、水合氢离子和OH^-的高电导性等许多特性。

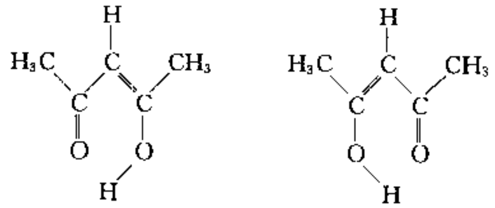
7.51 预测稀有气体的沸点由小到大的顺序。

解 原子序数越大，每个原子的电子数就越大，van der Waals 力就越大。分子间力越大，沸点就越高。稀有气体的实际沸点正如所料的，随原子数增加而增加；He，4K；Ne，27K；Ar，87K；Kr，120K；Xe，166K；Rn，211K。

7.52 下面两分子能形成分子内氢键，问哪一个能形成更稳定的氢键？为什么？



解 第一个分子有两个共振形式，这使得它的分子内氢键更稳定。



7.53 下列物质哪一个沸点最高：H_2　He　Ne　Xe　CH_4？

解 Xe。虽然上述物质都是非极性分子，但 Xe 因有最多的电子，故其 van der Waals 力最大。

7.54 在 300K、1atm 下，HF 气体的密度是 3.17g/L。试通过计算解释之。

解 每升气体的摩尔数为

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\text{atm})(1.00\text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{K})}=0.0406\text{mol}$$

$$\frac{3.17\text{g}}{0.0406\text{mol}}=78.1\text{g/mol}$$

HF 分子量为 19g/mol，而由气体密度通过以上计算所得分子量明显大于这个值，这意味着该气体少许气相分子可能通过氢键作用发生缔合。HF 分子的缔合数约为 4。

7.55 由图 7.14 估计若没有氢键时水的沸点。

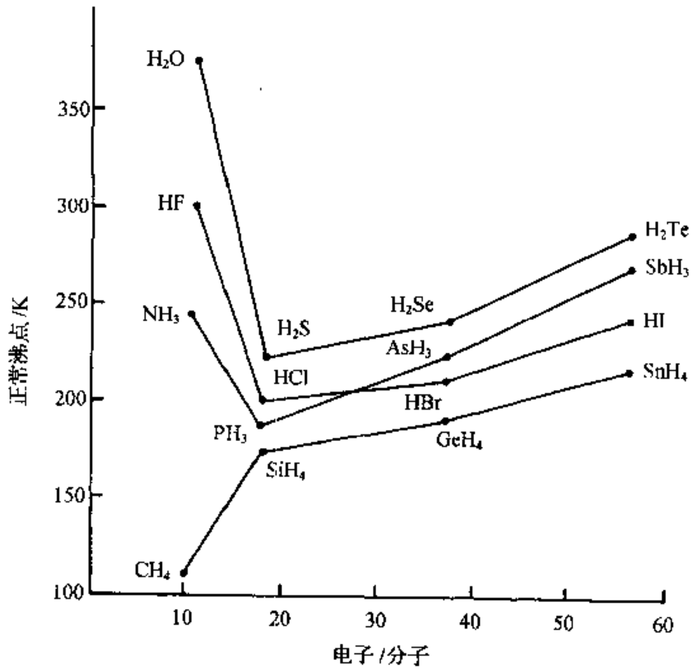


图 7.14

解 外推得出约为−90℃。

7.56 下列每组化合物哪一个有氢键?

(a) CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3　(b)CH_3NH_2 和 CH_3SH　(c)CH_3OH 和$(CH_3)_3N$

解 (a) CH_3CH_2OH

(b) CH_3NH_2

(c) CH_3OH

7.57 化合物 PH_3,NH_3 与$(CH_3)_3N$ 哪一个熔点最高? 为什么?

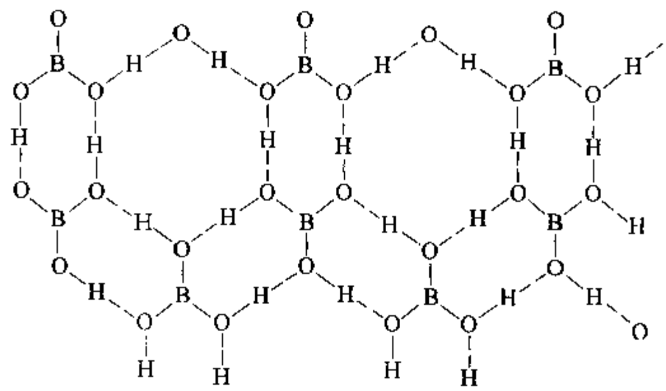
解 NH_3 分子间作用力最大,因此熔点最高(事实上 NH_3 熔点为−77.7℃,PH_3 熔点为−133℃,$(CH_3)_3N$ 熔点为−117℃)。

7.58 ICl,Br_2,HCl,H_2S,CO 中,哪一个化合物分子 van der Waals 力可能对其熔点和沸点影响最大?

解 Br_2。因为 Br_2 的分子间力只有 van der Waals 力,而别的化合物除有 van der Waals 力外,还有偶极作用。

7.59 硼酸 $B(OH)_3$ 六边形晶体易裂成一层层薄片,表明各薄层面之间作用力弱。试用图表示 $B(OH)_3$ 晶体每层的结构。

解



每一层中氢键维持 H_3BO_3 的平面结构。

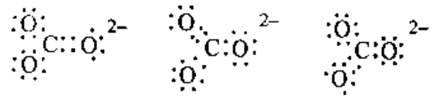
7.60 试解释为何 HF_2^- 存在于固态 HF 中,也存在于液态 HF 中,却不存在于稀的水溶液中。

解 固态或液态 HF,由于氢键作用存在 HF_2^-。而在水溶液中,虽也有氢键,但由于大量水分子存在使每个 HF 分子更易与 H_2O 形成氢键,更易形成 H_3O^+ 和 F^-,虽然 H_2F^- 也可能存在,但由于 HF 酸性强于 H_2O,故不易形成,所以在水溶液中 H_2F^- 不占优势。

7.4 共振现象

7.61 用两个或更多图表示 CO_3^{2-} 的共振现象。

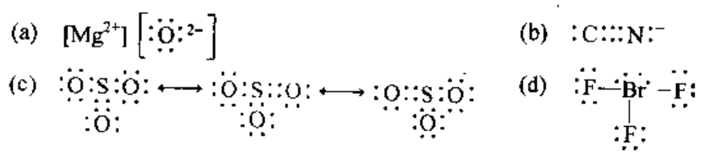
解



7.62 用 Lewis 电子点式结构图表示下列化合物的共振结构。

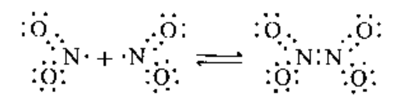
(a) MgO　(b) CN^-　(c) SO_3(S 在中心)　(d) BrF_3(Br 在中心)

解



7.63 室温下 NO_2 气体有顺磁性。当冷至 0℃ 以下时，该气体分子量增大且失去顺磁性；当该气体温度升高时，则发生相反的变化。(a)用电子点式结构写出反应式来解释这些观察结果。(b)这种现象与共振现象有何不同？

解析 (a)



(b)实际上这是一个化学平衡反应。而共振现象仅仅是同一结构的多种表示。

7.64 下列每组化合物中，哪一个具有更高的共振稳定性？

(a) HNO_3 和 NO_3^-　　(b) $H_2C{=}O$ 和 $HC(=O){-}O^-$

解析 (a) NO_3^- 有3个相同的共振式；而 HNO_3 仅有2个(因为与H成键的O和与N成键的O是不相同的)。

(b) $HC(=O){-}O^-$ 有2个相同的共振式，另一个为 $HC(=O^+){-}O^-$ 。$H_2C{=}O$没有别的能量低的共振式。相同共振式越多，能量越低，也即越稳定。($H_2\ddot{C}^-{-}O^+$ 几乎没有贡献；$H_2C^+{-}\ddot{O}^-$ 有一些贡献)。

7.65 写出 N_3^- 所有可能的八隅体结构式。哪一个是共振式？

解析 图7.15列出的是可能的线形结构。

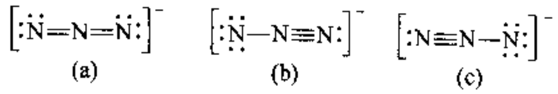


图 7.15

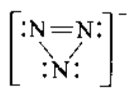
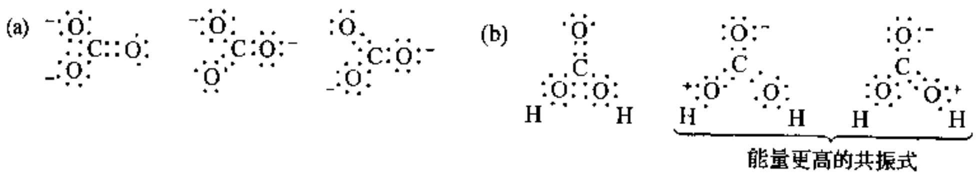


图 7.16

可以看出其中有两个共振结构中有叁键，因为一个单个叠氮化物中的两个端位氮是不同的(对于这一点目前还无法解释)。这里满足八隅体规则的结构还有一个环状结构(如图7.16)。此结构式不是共振式，因为原子位置改变了，而且结构要求的60°键角或更小的键角使成键的张力相当大。

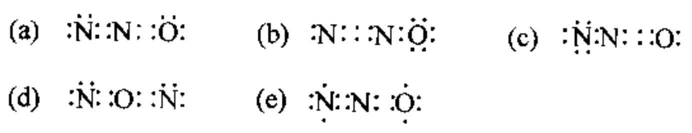
7.66 (a)CO_3^{2-} 和(b)H_2CO_3 哪一个具有更高的共振稳定性？

解析 可能的共振杂化式有



CO_3^{2-} 有3种能量相等的共振杂化结构。H_2CO_3 也有3种，后2种比第一种能量高，因此贡献小。正是因为 CO_3^{2-} 有3种能量相等的共振杂化结构，所以 CO_3^{2-} 比 H_2CO_3 具有更高的共振稳定性。

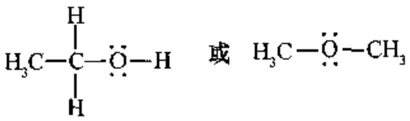
7.67 下列结构哪一种不表示抗磁性的NNO的共振式？



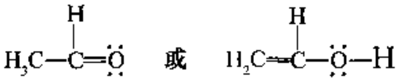
解析 (d)式和(e)式。因为，(d)式中O原子在两个N原子之间，这种原子排列异于其他的原子排列，实验过程也没有发现这种结构。(e)式有四个未成对电子，这是不可能的，因为分子是反磁性的。

7.68 写出下列化合物的八隅体结构：(a) C_2HCl　(b) C_2H_6O　(c) C_2H_4O　(d) NH_3O　(e) NO_2^-(两个O都在端位)　(f) N_2O_4(所有的O都在端位)　(g) OF_2

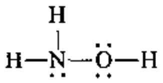
解 (a) H—C≡C—Cl (b)



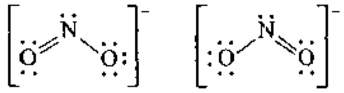
(c)



(d)

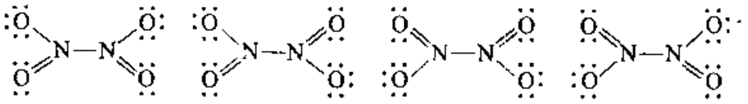


(e)



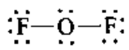
共振

(f)



共振

(g)



7.69 SO_4^{2-}具有四面体结构，4个S—O距离都是1.49Å，由此请写出正确结构式。

解 它的八隅体结构中有32个价电子(5个第Ⅵ族元素原子，每个原子6个，再加上负电荷2个)。假定它的结构式只有单键(如图7.17)，但这个结构式有2点不合理：(1)由此预测的键距太高($r_S+r_O=1.04+0.66=1.70$Å)；(2)由此算出S上的形式电荷为2+，也是相当高的。所以它的结构只能是含有双键的共振结构。如图7.18所示，S的形式电荷为0，两个形成单键的O形式电荷为1−。双键的键长短，这有助于解释低的键距观察值。当然双键处于别的位置的共振结构也是正确的。超出八隅体原子价水平的这种结构涉及中心原子的d轨道，这是为什么第二周期元素(C、N、O、F)不形成每个原子要求8个以上电子化合物的原因，因为没有$2d$亚层。

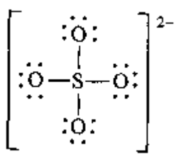


图7.17

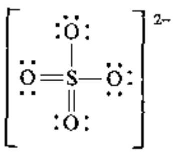
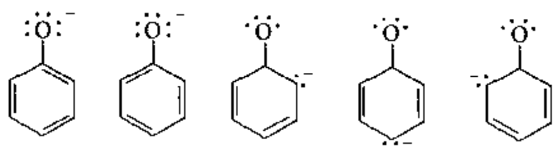


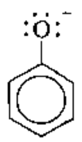
图7.18

7.70 写出苯酚离子的共振结构式。

解



前2种可用下式代替：

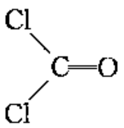


7.71 通过完成下列结构估计形式电荷，必要时写出未成对电子。

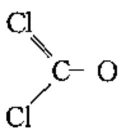
(a) N≡C—C≡N (b) N═C═C═N (c) Cl—C≡N

(d) Cl═C═N (e) N═N═O (f) N≡N—O

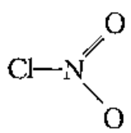
(g)

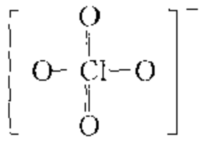
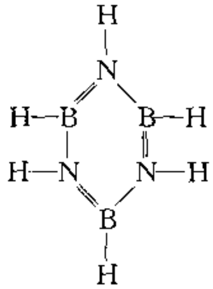
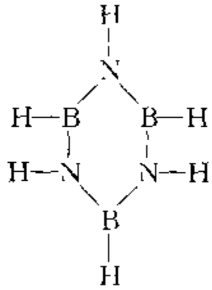


(h)



(i)



(j) 　(k) 　(l) 

解 (a)都为0;(b)一个N为1+(它没有八隅体),另一个N为1-;(c)都为0;(d)Cl为1+,N为1-;(e)端位的N为1-,中心的N为1+;(f)中心的N为1+,O为1-;(g)都为0;(h)双键Cl上为1+,O为1-;(i)N上为1+,单键O为1-;(j)Cl为1+,单键O为1-;(k)N都为1+,B都为1-;(l)都为0。

7.72 1,3-丁二烯的结构式常写成 $H_2C=CH-CH=CH_2$,两个中心碳原子的距离为1.46Å。试解释这种结构的合理性。

解 一定存在两中心碳原子形成双键的非八隅体共振结构式,如 $\overset{+}{C}H_2-CH=CH-\ddot{C}H_2$。

7.73 写出下列化合物所有八隅体共振结构式:(a)苯,(b)萘。已知苯是正六边形,萘的碳架在同一平面上。

解

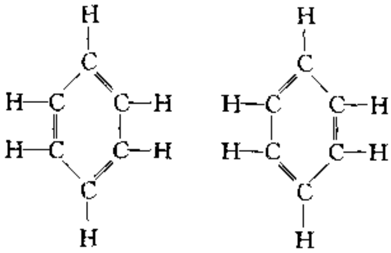
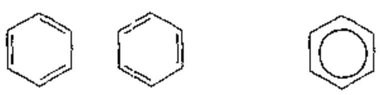


图 7.19

(a) 氢原子均匀分布,每个碳与一个氢相连,这与正六边形的对称性一致(如图7.19所示)。这样在每个碳上还有3个电子对要成键,以使它的化合价为4。因此这种结构的分子式只能写成单键与双键交替连在一起,含有平面环结构且每个环上的碳原子形成的是一个双键和两个单键的碳氢化合物,叫芳香族碳氢化合物。描述它们的结构,有一种简便快速的写法是应用多边形,多边形的每一个顶点表示一个碳原子,边表示 C—C 或 C═C,而 C—H 不明确写出。图7.20(a)是图7.19两种结构的速写法。里边加一个圆的正多边形,如图7.20(b),常用来表示这两种共振式。



(a)　　　　(b)

图 7.20

(b) 萘的平面结构表明它具有芳香性。注意图7.21中两环结合处的两个碳原子没有与氢成键,但它的化合价还是4。这些结构的速写法如图7.22所示。

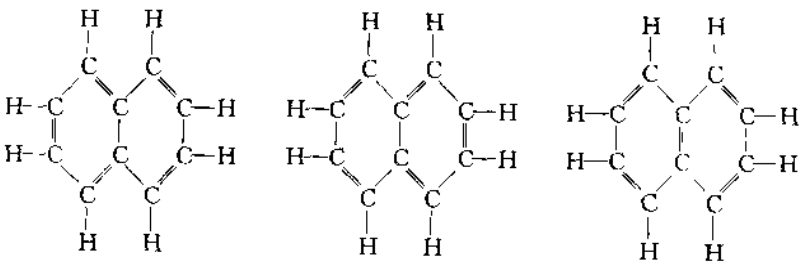
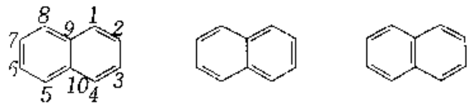


图 7.21



(a) (b) (c)

图 7.22

上述碳架上的每个碳都与一个 H 相连形成 1 个C—H键,这些碳与碳架上别的原子共用 3 个电子对。

7.74 乙烯和苯的氢化焓如下。这里的所有反应物和产物都是气态。

$$C_2H_4+H_2 \longrightarrow C_2H_6 \qquad \Delta H=-32.7\text{kcal}$$

$$C_6H_6+3H_2 \longrightarrow C_6H_{12} \qquad \Delta H=-49.2\text{kcal}$$

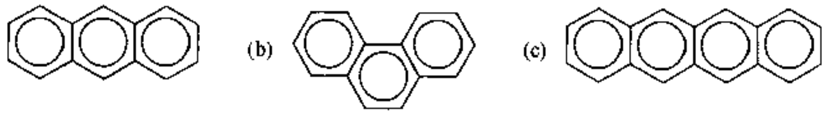
计算苯的共振能。

解 如果苯有 3 个孤立的 C═C ,则氢化焓约为只有一个双键的乙烯的氢化焓的 3 倍,即 −98.1kcal。实际苯氢化的放热比这少

$$98.1\ \text{kcal}-49.2\ \text{kcal}=48.9\text{kcal}$$

这表明苯稳定,这是由于共振作用而使能量降低了 48.9kcal/mol(也即 205kJ/mol)。

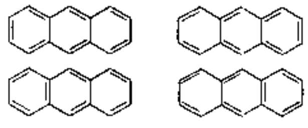
7.75 写出下列芳烃的共振结构式



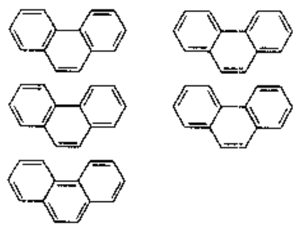
(a) 蒽 (b) 菲 (c) 并四苯

考虑双键存在于相邻碳原子间(六边形内的圆圈表示芳香环。这种速记法没有写出所有的共价键结构)。

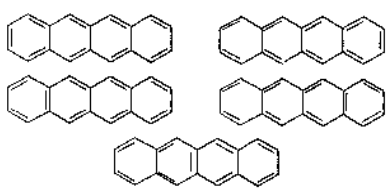
解 如图 7.23。



(a)



(b)



(c)

图 7.23

7.5 分子的几何结构

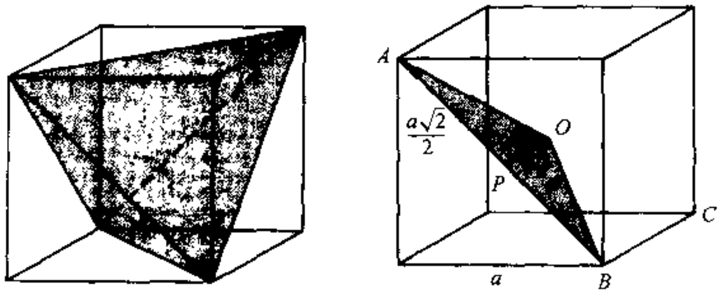
7.76 证明正四面体中心角 $\theta=109°28'$。

解 构造正四面体的一个简易方法是:在立方体的八个顶点中每隔一个顶点中,选出四个顶点,然后两两相连即得。如图 7.24(a)所示。图 7.24(b)中三角形 OAB,O 为立方体中心,也是正四面体的中心,若 P 为 AB 的中点,则由直角三角形 OPA 有:

$$\tan\frac{\theta}{2}=\frac{a\sqrt{2}/2}{a/2}=\sqrt{2}$$

$$\frac{\theta}{2}=54°44'$$

$$\theta=109°28'$$

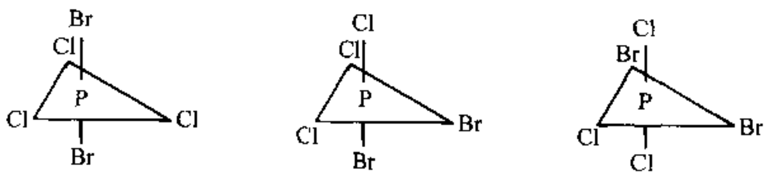


(a)　　　　(b)

图 7.24

7.77 画出 PBr_2Cl_3 分子的所有几何异构体的几何结构，并说明它们是否有偶极矩。

解答



7.78 说明下列化合物的几何结构，并说明它们是否有偶极矩。

(a)PCl_5　(b)H_2Se　(c)CO_2　(d)BCl_3　(e)H_2O

解答 (a)三角双锥　　无偶极矩

(b)非线形　　有

(c)线形　　无

(d)平面三角形　　无

(e)非线形　　有

7.79 PH_3 中的 H—P—H 键角小于 NH_3 中的 H—N—H 键角，为什么？

解答 这两个分子结构都是中心原子上有一对未成对电子。NH_3 分子中H—N—H键角大于 90°(纯 p 轨道成键时，这个键角应等于 90°)，从而使N—H键中的共用电子对彼此离得更远。在同一角度下，PH_3 分子中 P—H 键间电子排斥比在 NH_3 中的小，这是因为 P 原子尺寸较大，以致通过增加键角来减小键与键的排斥作用的方法效果不明显。

7.80 PCl_5 几何结构是三角双锥(如图 7.25 所示)，而 IF_5 是四角锥，为什么？

解答 如图 7.26 所示，这个单键化合物的 Lewis 结构中 I 原子有一对未成对电子，这对未成对电子对 I—F 键电子有排斥作用，使 I—F 键移动而留出空间给这对未成对电子直至排斥力达到最小。而紧密的三角双锥结构无法提供这种未成对电子所占的空间。IF_5 的四角锥结构可看成是一个未成对电子指向一个顶点的八面体。

碘从基态 $5s^2 5p^5$　激发到　$5s^2 5p^3 5d^2$，以 sp^3d^2 杂化，这种空间构型是八面体。

sp^3d 杂化的空间构型是三角双锥，磷能从基态 $3s^2 3p^3$ 跃迁到 $3s^1 3p^3 d^1$，就是以 sp^3d 进行杂化的。

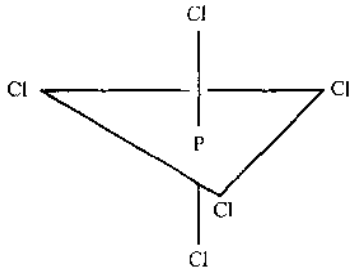


图 7.25

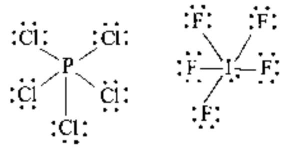
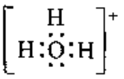
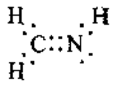


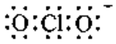
图 7.26

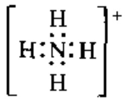
7.81 写出下列化合物的电子点式结构并预测其几何结构：

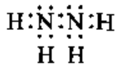
(a) H_3O^+ (b) $CH_2{=}NH$ (c) ClO_2 (d) NH_4^+ (e) N_2H_4

解答 (a)  三角锥

(b)  平面形 碳原子是平面三角形；氮原子的是非线形。整个分子在一个平面上

(c)  非线形

(d)  四面体

(e)  两个氮原子是三角锥；整个分子不在一个平面上。

7.82 推测下列化合物的几何结构：

(a) SO_3 (b) SO_3^{2-} (c) BF_3 (d) BF_4^- (e) NF_3

解答 (a)三角形 (b)三角锥 (c)三角形 (d)四面体 (e)三角锥

7.83 下列每组化合物中，哪一个键角更大？

(a) H_2O 和 NH_3 (b) SF_2 和 BeF_2 (c) BF_3 和 BF_4^- (d) PH_3 和 NH_3 (e) NH_3 和 NF_3

解答 (a)NH_3(孤对电子施加同性相斥的影响于成键电子对，使它们靠近。NH_3 只有一对孤对电子，而水有两对)。

(b)BeF_2(sp 杂化轨道是线形的)

(c)BF_3

(d)NH_3

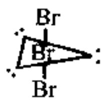
(e)NH_3

7.84 经观测知 PF_5 分子中有两个不同长度的键，但 SF_6 中键长都相同。为什么？

解答 三角双锥本身就有两种不同的键，垂直于平面的轴键和平面内的平面键(平面键彼此成 120°)。PF_5 是三角双锥结构，由于有两种不同的键，故有两种不同的键长。SF_6 是八面体，所有六个键相同。

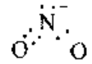
7.85 写出 Br_3^- 的电子点式结构式，估计键角的值，并解释之。

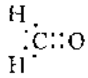
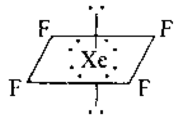
解答 $:\!Br\!:\!Br\!:\!Br\!:^-$ 分子构型是线形，因为 dsp^3 杂化，两 Br 处于轴向两顶点，而孤对电子占据水平三角形的三个顶点。



7.86 画图表示下列化合物的几何结构。当中心原子有未成对电子时标出该未成对电子：

(a) BeF_2　(b) NO_2^-　(c) CH_2O　(d) XeF_4

解答 (a) F∶Be∶F 线形　　(b)  非线形

(c)  三角形　　(d)  平面正方形

7.87 预测下列分子的几何构型：

BeH_2, BF_3, CH_4, PF_5, SF_6, NH_3, H_2O, XeF_4, 和 CO_2。

解答 BeH_2 是线形分子。Be 原子相反两侧各有一对电子。

BF_3 为平面三角形。三对电子分别位于以 B 为中心的正三角形的三个顶点上。

CH_4 为正四面体。四对电子成键时，彼此应尽可能地远离。所以它们分别位于正四面体的顶点上，它们与中心点的连线彼此成 109.5°。PF_5 和 SF_6 的几何结构分别是三角双锥和八面体。

NH_3 的电子点式结构表明四对电子按四面体排列，然而有一对电子是孤对电子，它产生的相对较大的排斥影响成键电子对彼此之间的键角，使 109.5°压缩到 107°。所以 NH_3 具有三角锥结构。其中氮处在顶点的位置。这样的结构描述不包括孤对电子，只是四个原子构成的形状。

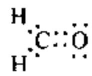
H_2O 有两对未成对电子。成键电子对排列形成的角不是正四面体键角，而是发生了扭曲，且扭曲程度比 NH_3 更甚的键角，所以水分子是非线形的(105°键角)。

XeF_4 的电子点式结构中 Xe 原子上有两对未成对电子和四对共用电子。前者对别的电子对施以排斥作用，因此占据 Xe 原子的相反两侧。四对共用电子彼此以 90°分布在过 Xe 这点的平面上，所以 XeF_4 是平面四边形结构。

CO_2 的电子点式结构式中有两个双键——两组电子群。因为 C 的最外层没有别的电子对，所以两个双键分别位于 C 原子的相反两侧，因此 CO_2 是线形的。

7.88 $H_2C{=}O$ 分子中H—C—H角的观测值是 111°而不是 120°，为什么？

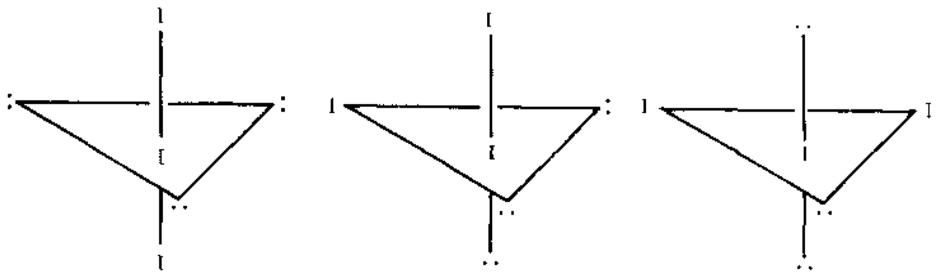
解答 由电子点式结构知，C 有三个电子群，表明它是一个平面三角形结构



双键中的电子对排斥作用比单键中的电子对排斥作用更大，所以单键彼此的角度小于 120°。

7.89 $SnCl_2$ 中的键角接近于 120°，但是 I_3^- 中的键角是 180°，试从电子排斥作用方面解释之。

解答 $SnCl_2$ 中 Sn 有一对未成对电子，电子构型是三角形，未成对电子可以位于三角形的一个顶点上。而 I_3^- 中中心 I 原子有三对未成对电子，电子对构型是三角双锥，三对未成对电子分别处于三个顶点上。图 7.27 列出了三种可能的三角双锥电子结构。其中(a)最稳定，因为任何两个未成对电子占据的轨道构成的角度大于 90°(对中心原子构成的角度越小，排斥力就越大，稳定性就越低)。



(a)稳定　　(b)不稳定　　(c)不稳定

图 7.27

7.90 预测下列化合物的结构形状：

(a) $TeCl_4$　(b) ClO_3　(c) ICl_2^+

解 如图 7.28 所示。

(a) 跷板形 (b)角度小于 109.5°的三角锥 (c)角形(键角小于 109.5°)

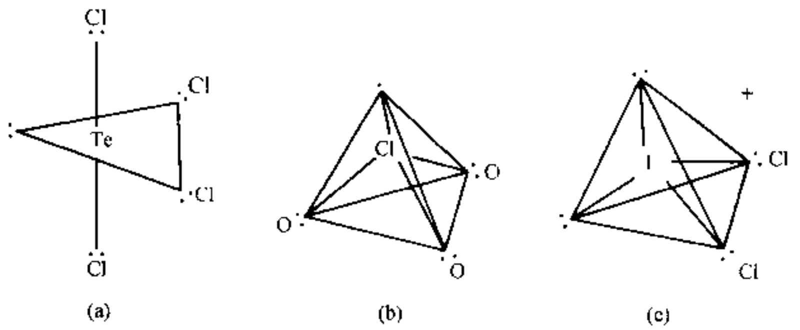


图 7.28

7.91 由实验知，叠氮离子 N_3^- 是直线形的，相邻两氮的距离为 1.16Å。

(a) 分别求图 7.15 中所描述的三个线形八隅体结构中每个氮的形式电荷。

(b) 预测这三个共振结构式对 N_3^- 的贡献大小。

解 (a)在图 7.15(a)中，中心氮拥有四对共用电子对中的四个电子，小于氮原子的价电子数，因此它的形式电荷为1+。每个端位氮拥有四个未成对电子和两个成对电子中的两个电子，共 6 个电子，所以形式电荷为 1－，因此 N_3^- 的净电荷为 2(－1)+1=1－。

图 7.15 结构(b)与结构(c)中，中心氮也有四个电子，因而形式电荷为 1+，端位叁键上的氮有一对孤对电子和三对共用电子中的三个电子，即共有五个电子，所以形式电荷为零。端位单键上的氮有六个电子和一对共用电子中的一个，共七个电子，所以形式电荷为 2－。所以该离子的净电荷为 (+1)+(－2)=－1。

(b) 对结构(a)氮氮键距预测为 1.26Å，而观察值比这小，为 1.16Å，这可能是由于结构(b)和结构(c)有贡献的缘故，因叁键使键距变短。

7.92 推断下列各分子的分子结构：

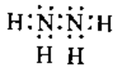
(a) XeF_6 (b) XeO_3 (c) XeF_4 (d) BrF_5

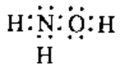
解 (a)14 个价电子构成六个单键和一对孤对电子，其结构是“扭曲”的八面体，孤对电子处于一个面的中心，从而破坏了对称性。(b)3 个 O 原子分别以一个 *sp* 杂化空轨道与 Xe 的一个充满电子的 sp^3 杂化轨道发生重叠，所以是三角锥结构。(c) 平面四边形。12 个价电子的电子对空间构型是八面体，成键电子对处在平面四边形的四个顶点上。(d) 四角锥。12 个价电子的电子空间构型是八面体，但 6 对电子中的一对没有 F 原子与之成键。

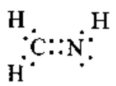
7.93 写出下列化合物的电子点式结构并描述其几何形状：

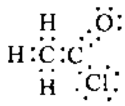
(a) 肼 NH_2NH_2 (b) 羟胺 NH_2OH (c) 甲亚胺 $CH_2{=}NH$

(d) 乙酰氯 $CH_3C(=O){-}Cl$

解 (a)  对每个 N 原子是三角锥形

(b)  对 N 原子是三角锥形，对 O 原子是非线形

(c)  平面形

(d)  对 C 原子是三角形

7.94 写出下列化合物的电子点式结构：

(a) NO_2(顺磁性的)　(b) PF_3(反磁性的)　(c) CO_2(反磁性的)

解释　(a) :O: N::O:　(b) :F:P:F: / :F:　(c) :O::C::O:

7.95 选择

(a) Cl,Ar,K　谁的电离势最小？

(b) CO_2,NH_3,CO　谁的偶极距为0？

(c) CH_4,NH_3,HF　谁的沸点最高？

(d) Cl_2,Br_2,I_2　谁的沸点最低？

(e) HOI,HOBr,HOCl　谁的酸性最弱？

解释　(a) K　K是金属。

(b) CO_2　虽然三种化合物都有极性键，但CO_2是线形分子，极性抵消。

(c) HF　它有氢键，氢键是最大的分子间作用力。

(d) Cl_2　它的电子数最少，因此范德华力最小。

(e) HOI　因为I的电负性最小，吸电子作用最小，从而使O的更大部分电子与H原子成键。

7.96 ClO_4^-离子中氯到氧的键距为1.44Å，由此对这个离子的结构得出什么结论？

解释　此键一定有相当大的双键特性。

7.97 $POCl_3$分子具有以P原子为中心的不规则四面体结构，Cl—P—Cl角为103.5°。定性解释之。

解释　$POCl_3$的Lewis结构表明，P与O之间有双键特性(由于有3*d*轨道，P的电子空间构型可超出八隅体)。P═O键中增加了的电子密度使P═O键与P—Cl键之间的排斥作用大于两个P—Cl键之间的排斥作用，因而与正四面体相比，Cl—P—Cl角度降低，C—P═O角度增加。

第8章 成键理论

8.1 共价键理论

8.1 比较 p 轨道与 sp 杂化轨道的形状，哪一个方向性更大？为什么？

解答 p 轨道相反两侧是同样大的耳垂状；而 sp 杂化轨道相反两侧，一头非常大，一头非常小，这使它更具方向性。

8.2 完成下表：

杂化轨道	空间结构
(a)	线型
(b) dsp^2	
(c)	三角双锥
(d)	八面体
(e) sp^2	

解答 (a) sp(或 ds) (b) 平面四边形 (c) dsp^3 (d) d^2sp^3 或 sp^3d^2 (e) 平面三角形

8.3 杂化轨道 $sp, sp^2, sp^3, dsp^2, dsp^3, d^2sp^3, sp^3d^2$ 中哪一个没有使电子对间的角最大化？

解答 sp^3d 杂化轨道有 90°和 120°角。键角的重排能产生大于 90°的角，但却破坏了结构的对称性。

8.4 试述下列原子的电子激发和轨道杂化：

(a) 乙炔中的每个碳原子，HC≡CH (b) SF_6 (c) ICl_3

解答 (a) 基态碳原子结构为

↑↓ (2s) ↑ ↑ — (2p)

一个电子激发使 s 和 p 两亚层的未成对电子数达到最大，这里为 4

↑ (2s) ↑ ↑ ↑ (2p)

因为每个碳原子有两个原子与之成键且没有孤对电子，所以只要求有两个杂化轨道。一个 p 轨道与一个 s 轨道杂化形成两个 sp 杂化轨道，分别与成键原子形成 σ 键。每个碳原子剩下的两个未成对电子分别与另一个碳原子两个未成对电子形成两个 π 键，结果产生线形分子结构。

(b) S原子基态：

↑↓ (3s) ↑↓ ↑ ↑ (3p) — — — — — (3d)

因为 6 个 F 原子要与之成键，所以 6 对未成对电子要求有 6 个杂化轨道，sp^3d^2 杂化形成八面体分子结构。

(c) I原子的基态：

↑↓ (5s) ↑↓ ↑↓ ↑ (5p) — — — — — (5d)

因为有 3 个原子与之成键，还有 2 对孤对电子，所以一定有 3 个未成对电子，所以激发后，I原子结构为

↑↓ (5s) ↑↓ ↑ ↑ (5p) ↑ — — — — (5d)

是 sp^3d 杂化轨道，电子空间构型是三角双锥。所以 ICl_3 的分子构型是"T"型。

8.5 指出下列化合物下画线原子的杂化轨道类型及分子类型：

(a) <u>Be</u>Cl_2 (b) <u>C</u>Cl_4 (c) <u>C</u>$_2F_4$ (d) <u>S</u>F_6 (e) <u>B</u>Cl_3 (f) H<u>C</u>N

解答 (a) sp 杂化，线形 (b) sp^3，四面体 (c) sp^2，平面

(d) sp^3d^2,八面体　　(e) sp^2,平面三角线　(f) sp,线性

8.6 推断下列分子的中心原子的杂化轨道类型和分子构型：

(a) NH_3　(b) C_2H_4　(c) ClO_3^-

解答 (a) sp^3,三角锥　(b) sp^2,平面(对每个碳是三角形)　(c) sp^3,三角锥：

O　O　O
↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

8.7 C_2H_4 碳碳双键键能为 615kJ/mol,C_2H_6 中碳碳单键键能为 347 kJ/mol。为何双键键能明显小于单键键能的两倍？

解答 σ 键原子间电子云重叠大,因为组成 σ 键的 p 原子轨道是以“头碰头”方式形成 σ 轨道,从而使原子间电子云重叠大。而 π 轨道是与原子核间连线垂直的 p 轨道以“肩并肩”方式形成 π 轨道的。

8.8 H_2O 中的键角是 105°,H_2S 中的键角为 92°,为什么？

解答 与 O 相比,S 原子半径大,电子排斥作用小,而且使 H_2S 分子中键的 p 轨道成分较多。

8.9 C_2H_4 中两个 $—CH_2$ 基不能绕 C═C 旋转,而 C_2H_6 中两个 $—CH_3$ 几乎能绕 C—C 键自由旋转,为什么？

解答 C_2H_4 有一个 π 键。如果 $—CH_2$ 基旋转,则将破坏 C═C 键中 p 轨道的重叠。

8.10 参考图 7.22 萘的四种碳碳键,哪一个最短？

解答 这四种碳碳键分别表示为 1-2,1-9,2-3 和 9-10(剩下的碳碳键分别与这四种当中的一种相同。如 6-7 与 2-3 相同,7-8 与 1-2 相同,等等)。具有最多双键特性的键应是最短的。如图 7.22 所示的三个共振结构式中,1-2 双键次数 2 次(见(a)与(c));1-9 双键次数 1 次(见(b)),2-3 双键次数 1 次(见(b));9-10 双键次数 1 次(见(c))。所以 1-2 键有最多的双键特性,因而其键长最短,这与实验观察结果相符。以上四种键长分别为 1.365Å,1.425Å,1.404Å 和 1.393Å。

注意:上述这种在给定碳原子之间计算含有双键的共振式数目的方法是非常粗略的,它不能区别上述另外三种键,因为它们都只有一个含有双键的共振式。即使应用定域共振理论,也有必要了解结构(a)(或(b),因为(a)与(b)共振结构相同)与结构(c)贡献的相对大小。

8.11 苯分子中的碳是何种轨道杂化？

解答 sp^2。

8.12 说明下列分子中每个碳原子的杂化类型？

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$　　(b) $CH_2═CH—CH═CH_2$

(c) $CH_3CH═CHCH_3$　　(d) H—C≡C—H

解答 (a) 全为 sp^3　(b) 全为 sp^2　(c) $sp^3sp^2sp^2sp^3$　(d) 两者均为 sp

8.13 下列化合物的中心原子是何种轨道杂化？

(a) BeH_2　(b) CH_2Br_2　(c) PF_6^-　(d) BF_3

解答 (a) sp　(b) sp^3　(c) sp^3d^2　(d) sp^2

8.14 AX_3、AX_4、AX_5、AX_3 中,(a)谁最可能具有三角双锥分子结构;(b)若这个分子的中心原子没有孤对电子,则它是何种轨道杂化？

解答 (a) AX_5。5 个原子与中心原子结合成键,所以可能有三角双锥分子结构。

(b) 若中心原子没有孤对电子,一定是 dsp^3 或 sp^3d 杂化(一个 s 轨道和一个 d 轨道参与了杂化)。

8.15 确定下列分子的几何构型和中心原子的轨道杂化类型。

(a) $BeF_2(g)$　(b) AlH_3　(c) NH_3　(d) HC≡CH

解答 (a) 线形,sp　(b) 平面三角形,sp^2　(c) 三角锥,sp^3　(d) 线形,每个碳原子是 sp 杂化。

8.16 预测下列化合物的形状,并说明中心原子的轨道杂化类型。

(a) $PbCl_4$　(b) SbF_6^-　(c) BH_4^-　(d) PCl_3　(e) N_2Cl_4

解答 (a) 四面体,sp^3　(b) 八面体,sp^3d^2　(c)四面体,sp^3

(d) 三角锥,sp^3(一对孤对电子占据四面体的第四个顶点)

(e) 对每个 N 来说是三角锥,sp^3 杂化。整个分子是非平面型的

8.17 CH_2^{2+}(极不稳定)中的C是何种轨道杂化？并说明其离子构型。

解 碳的基态：$\underset{2s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ —

C^{2+} 的基态：↑↓ — — —

激发：↑ ↑ — —

碳原子采用 sp 杂化，因为它只形成两个键且没有孤对电子，因此其构型是线性的。没有双键或叁键，因为只有两个氢原子，没有可提供形成多键的轨道，且碳原子失去了多余电子。

8.18 根据价键理论，用图表示下列离子化合物中Cl原子的轨道电子排布式。

(a) ClO_3^- (b) ClO_4^- (c)说明它们的几何结构

解

Cl $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$ ↑↓ $\underset{3p}{\uparrow\downarrow}$ ↑

Cl^- $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$ ↑↓ $\underset{3p}{\uparrow\downarrow}$ ↑↓

$\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$

无需氧原子提供电子，氧原子能与轨道全充满的氯离子成键。

(a) ClO_3^- :Ö: :Ö: :Ö:
$\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$

(b) ClO_4^- :Ö: :Ö: :Ö: :Ö:
$\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{sp^3}{\uparrow\downarrow}$

(c) ClO_3^- 是三角锥型，ClO_4^- 是四面体型。

8.19 说明并比较 $F_2C{=}C{=}CF_2$ 和 $F_2B{-}C{\equiv}C{-}BF_2$ 的分子构型，碳原子和硼原子轨道杂化类型。并比较这两分子中的F原子的相对取向，哪一种分子中四个F原子不可能在同一平面上？

解 由于 $F_2C{=}C{=}CF_2$ 的中心碳原子采取 sp 杂化，所以 $F_2C{=}C{=}CF_2$ 中碳原子是连在一条直线上。其他两个碳原子是 sp^2 杂化，一个处在中心碳原子的"水平面上"，另一个处在中心碳原子的"垂直平面上"。此分子两侧各有2个F原子，处于不同平面上（如图8.1）。在 $F_2B{-}C{\equiv}C{-}BF_2$ 中，由于两个碳原子都是 sp 杂化，所以所有B和C原子连在一条直线上。B原子为 sp^2 杂化，三角形。由于绕 B—C 键能自由旋转，所以F原子彼此没有固定的取向。

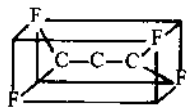
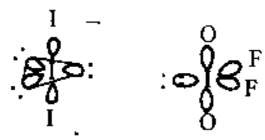


图 8.1

8.20 推断下列化合物的几何结构并用图表示其电子结构。

(a) I_3^- (b) ClO_3^- (c) ClO_3^+ (d) F_2SeO (e) $IO_3F_2^-$

解 (a) 线性 sp^3d 杂化，其电子空间结构是三角双锥（图8.2(a)）

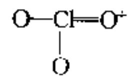


(a) (b)

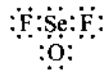
图 8.2

(b) 三角锥 sp^3 杂化，其电子空间结构是四面体，如题8.18所述。

(c) 三角形 sp^2 杂化，在这个不稳定的离子中，有一个 Cl—O 双键。



(d) 三角锥 sp^3 杂化，电子结构类似于 SO_3^{2-}。



(e) 跷板型　sp^3d 杂化，电子空间结构是三角双锥，水平平面上的三个电子对中有一对电子是孤对电子(如图 8.2(b)所示)。

8.21 中心原子的(a) dsp^2 或(b) sp^3d^2 杂化都能产生平面四边形分子构型，请举例说明。

解答 (a) $[Ni(CN)_4]^{2-}$(参见第 27 章)。

(b) XeF_4 八面体电子构型中 6 个电子对分别处在八面体各个顶点上，但只有四边形顶点上的 4 对电子成键。

8.2 分子轨道理论

8.22 概述下列不同类型轨道的结构(界面图)，标出轴与核的位置。

(a) $3d_{xy}$　(b) σ_{2p_x}　(c) $\pi^*_{2p_z}$　(d) sp

解答 参见图 8.3。

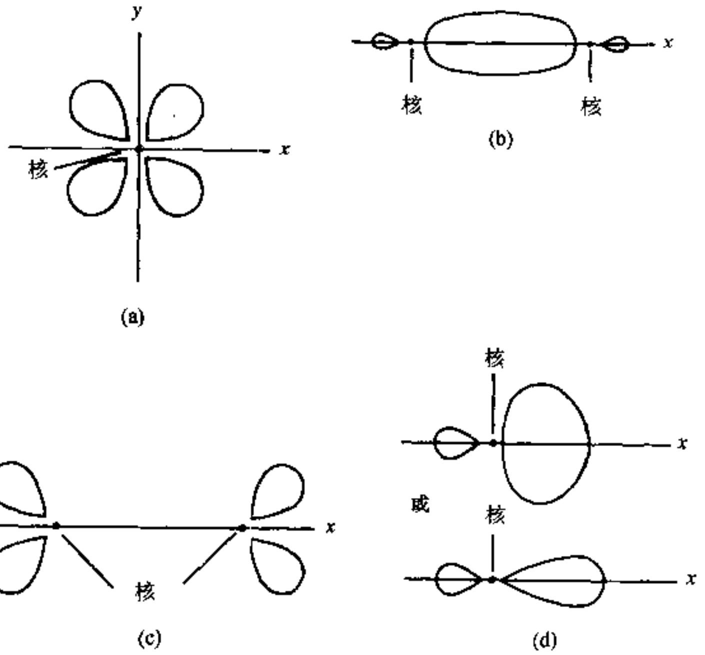


图 8.3

8.23 画图表示两个原子轨道如何形成 σ_{2p} 键轨道。

解答 如图 8.4 所示。

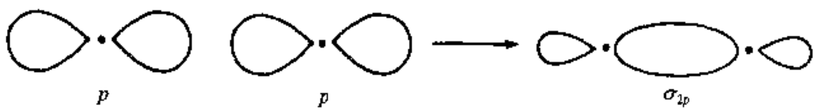
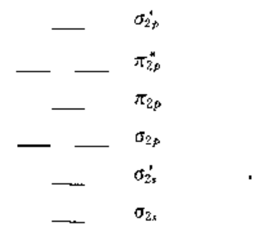


图 8.4

8.24 (a)用能级图表示某个带有 14 个电子的分子轨道直到 σ^*_{2p} 为止；(b)应用此图对 CO 分子轨道进行描述；(c)简单比较 CO 分子与 CN^-。

解答 (a)



(b) CO 中两原子的 10 个亚层电子填充到最低的 5 个分子轨道中去，形成叁键：$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^2$

(c) CN^-与 CO 核外电子数相等。

8.25 NO 的键级是多少？

解答 NO 的电子结构如图 8.5 所示，6 个成键电子与 1 个反键电子的结果是净的 5 个成键电子，键级为 2.5。

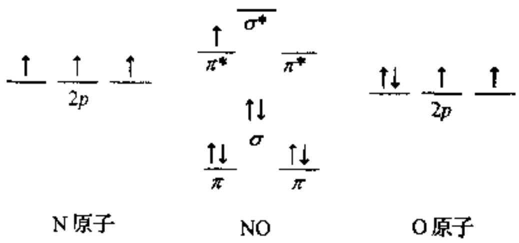
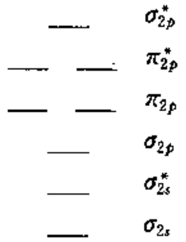


图 8.5

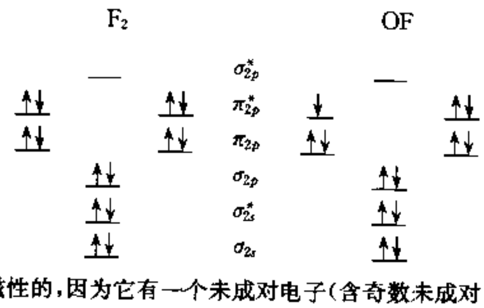
8.26 (a)用图(如下图)表示 F_2 和 OF 的分子轨道结构。



(b)哪个分子是顺磁性的？为什么？

(c)谁更稳定而不离解成原子？

解答 (a)



(b) OF 是顺磁性的，因为它有一个未成对电子(含奇数未成对电子的一定是顺磁性的)。

(c) OF 更稳定，因为反键电子较少。

8.27 为何 NO^+ 比 NO 更难于离解成原子，而 CO^+ 比 CO 更易离解成原子？

解答 NO^+ 失去的是反键电子，而 CO^+ 失去的是成键电子。

8.28 用点电子式和分子轨道界面图表示下列化合物的电子结构。

(a) CO (b) CO_2 (c) NO_2 (d) NO_2^- (e) NO_2^+ (f) SO_3

解答 如图 8.6 所示：

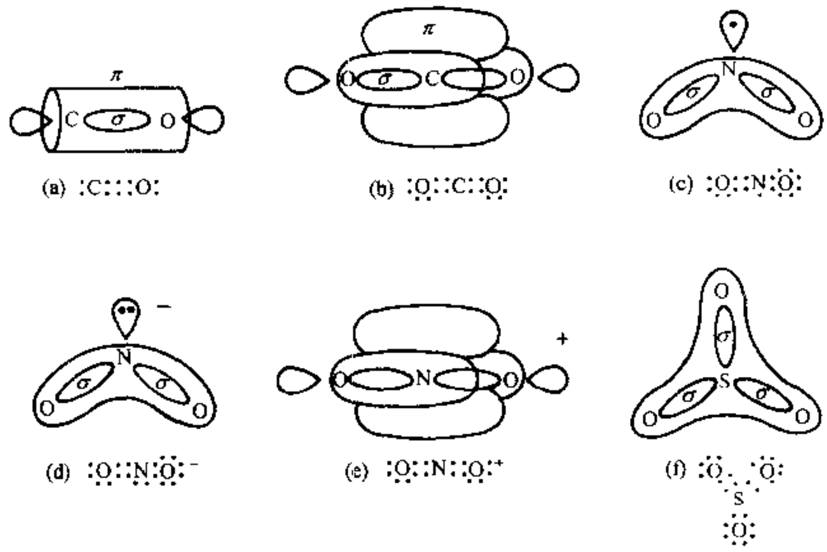
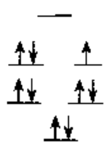


图 8.6

8.29 写出(a)超氧离子,O_2^- (b)过氧离子,O_2^{2-} 的电子排列式,并求磁矩。

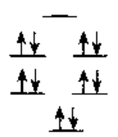
解释 (a)O_2^-



有一个未成对电子,即 $n=1$, 所以

$\mu=\sqrt{n(n+2)}=\sqrt{1(1+2)}=1.73$B. M.

(b) O_2^{2-}



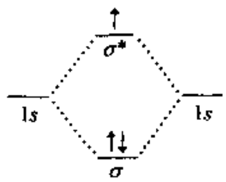
无未成对电子,即 $n=0$,所以 $\mu=0$

8.30 比较 O_2^{2-} 与 O_2 的键长,并解释。

解释 O_2^{2-} 键级为 1,O_2 键级为 2,因此 O_2^{2-} 的键长更长,键更弱。

8.31 预测电子处于基态的 He_2^+ 离解成 He 和 He^+ 的难易程度。

解释 He_2^+ 稳定,因为它的成键电子比反键电子多一个(如图 8.7 所示)。



He_2^+

图 8.7

8.32 从下列几个方面比较杂化轨道和分子轨道的概念:

(a) 涉及的原子数目

(b) 某一给定的基态轨道产生的轨道数

(c) 产生的轨道彼此间能量的相对大小

解答

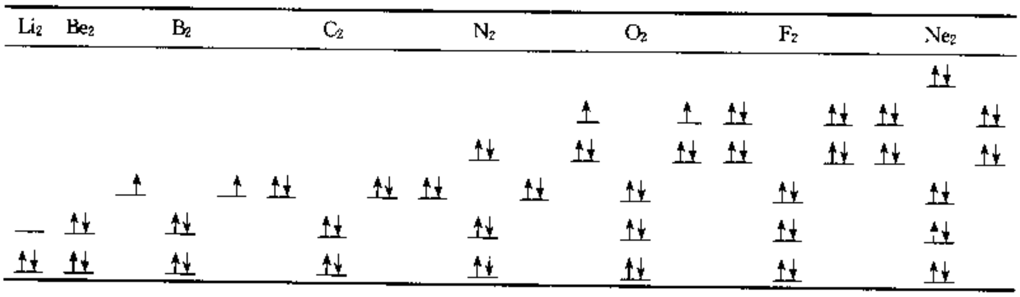
	杂化轨道	分子轨道
(a)	一个中心原子	多个原子
(b)	相同数目	相同数目
(c)	都相等	成键轨道能量低于反键轨道能量

8.33 辨别非键轨道和反键轨道。

解答 非键轨道与形成前的原子轨道能量相等。反键轨道能量比形成前的原子轨道中能量最高的还要高。

8.34 画出下列分子的分子轨道能级图：Li_2，Be_2，B_2，C_2，N_2，O_2，F_2，Ne_2。

解答



8.35 指出下列分子的键级，这些分子是否有顺磁性？

(a) B_2 (b) C_2 (c) N_2 (d) O_2 (e) CN^-

(f) Br_2 (g) Cl_2^+ (h) NO (i) NO^+ (j) CO

解答

	键级	磁性		键级	磁性
(a)	1	顺	(f)	1	反
(b)	2	反	(g)	1.5	顺
(c)	3	反	(h)	2.5	顺
(d)	2	顺	(i)	3	反
(e)	3	反	(j)	3	反

8.36 下面分子中哪一个的键级最大：(a) BN (b) CO (c) NO (d) Ne_2 (e) F_2

解答 (b) CO 键级最大，为 3[其他的键级分别为：(a) 2 (c) 2.5 (d)0 (e) 1]。

8.37 下列物质哪一个是顺磁性的？(a) O_2^{2-} (b) BN

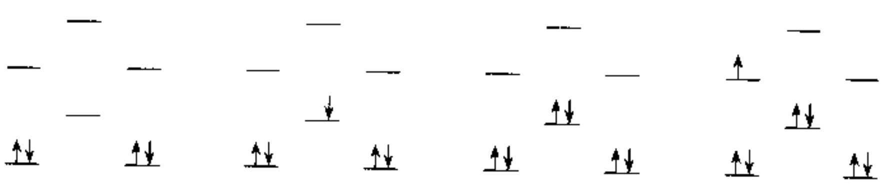
解答 都不是(参看题 8.34 和 8.35)

8.38 为何 N_2 的离解能比 N_2^+ 的大，而 O_2 的离解能比 O_2^+ 低？

解答 N^{2+} 失去的是一个成键电子，因此 N^{2+} 不稳定；而 O_2^+ 失去的是反键电子，因此 O_2^+ 稳定。

8.39 预测下列物质的键级：CN^+，CN，CN^- 和 NO。

解答



CN^+	CN	CN^-	NO
2	$2\frac{1}{2}$	3	$2\frac{1}{2}$

8.40 列表表示：(a) s (b) p (c) sp^2 (d) sp^3 (e) σ (f) σ^* (g) π^*

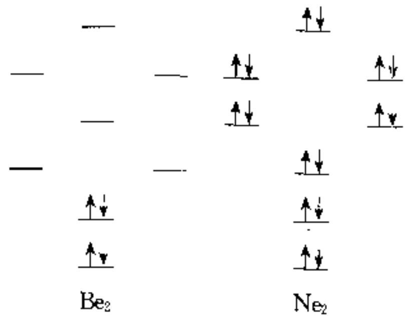
(i)某一能量的轨道数 (ii)每个轨道容纳电子的最大数目 (iii)某一能量时的电子最大数目

解答

	(i)	(ii)	(iii)		(i)	(ii)	(iii)
(a)	1	2	2	(e)	1	2	2
(b)	3	2	6	(f)	1	2	2
(c)	3	2	6	(g)	2	2	4
(d)	4	2	8				

8.41 第二周期元素的同核双原子分子中哪一个的键级为0？

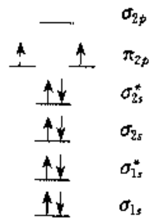
解答



Be_2 和 Ne_2 中成键电子数与反键电子数相等，因此不稳定。

8.42 第二周期元素的同核双原子分子中除 O_2 外，还有哪一个是顺磁性的？

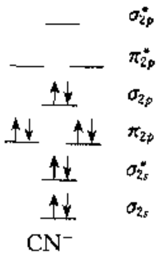
解答



B_2 因有未成对电子而具有顺磁性。这个两原子分子有偶数个未成对电子。每个未成对电子占据一个 π 轨道

8.43 对 CN^-，CN 和 CN^+：(a)键级分别是多少？ (b)哪一个的键长最短？

解答



(a)CN^- 有4个成键电子对和1个反键电子对，故净的键级为3；与 CN^- 比，CN 少一个成键电子，故键级为2.5；CN^+ 又少一个成键电子，故键级为2。

(b)CN 的键长最短，因为它的键级最大。

8.44 根据分子轨道理论，解释氧气为何是顺磁性？它的键级是多少？

解答 基态时氧原子电子排布为 $1s^22s^22p^4$。O_2 的两个原子 K 层电子深嵌在原子内层，不与别的电子重叠，剩下的12个电子(每个原子6个电子)将依次占据最低的几个分子轨道：

$$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_{p_z}^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$$

可以看出最后两个电子分别占据能量相等的反键 π^* 轨道(一个在 π_x^*，一个在 π_y^*)，根据洪特规则，这使电子自旋最大。有两个未成对电子，所以该分子具有顺磁性。

$$键级=\frac{成键电子数-反键电子数}{2}=\frac{8-4}{2}=2$$

8.45 解释为何 N_2^+ 中键长比 N_2 键长长0.02Å，而 NO^+ 键长比 NO 短0.09Å。

解答 这4种分子的电子结构为

$$\mathrm{N_2} \quad (K\text{电子})\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_{p_z}^2$$
$$\mathrm{N_2^+} \quad (K\text{电子})\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_{p_z}^1$$
$$\mathrm{NO} \quad (K\text{电子})\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_{p_z}^2\pi_{x,y}^{*1}$$
$$\mathrm{NO^+} \quad (K\text{电子})\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_{p_z}^2$$

可见 N_2 和 N_2^+ 的键级的计算值分别为 3 和 2.5，因此 N_2 中键更强，键长更短。NO 和 NO^+ 的键级计算值分别是 2.5 和 3，所以 NO^+ 中键更强，键长更短。N_2 的离子化要失去一个成键轨道电子，而 NO 的离子化仅要失去一个反键轨道电子。

8.46 蒽 $C_{14}H_{10}$（如图 8.8 所示）的碳碳键的 π 键级的近似计算值如下表：

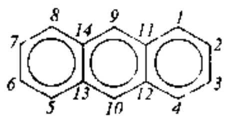


图 8.8

键	π-键级
1-2	0.738
1-11	0.535
2-3	0.586
9-11	0.606
11-12	0.485

问哪一个碳碳键最短？哪一个最长？

解 此题类似于题 8.10，不同的是应用分子轨道理论而不是简单的共振论。具有最大的 π 键级的键应具有最多双键特性，因而键长最短；反之亦然。所以 *1-2* 键最短，1.370Å；*11-12* 键最长，1.436Å。

此题所用的方法本身比题 8.10 中所用方法更精确，其中一方面的原因是：π 键键级是作为整体的分子的一个计算参数，而各种共振结构理论则不要求。

8.47 若把双原子分子 AB 的核间轴看作 z 轴，则 s,p 或 d 原子轨道中任何两个是如何形成下列轨道的？(a) π_x (b) π_y

解 (a) $(p_x,p_x),(p_x,d_{xz}),(d_{xz},d_{xz})$

(b) (p_y,p_y) $(p_y,d_{yz}),(d_{yz},d_{yz})$

（图 8.9 表示在 xz 投影面上的结合）

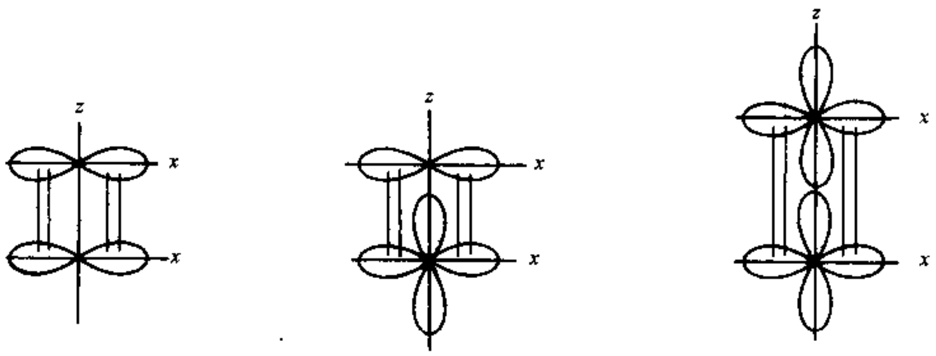


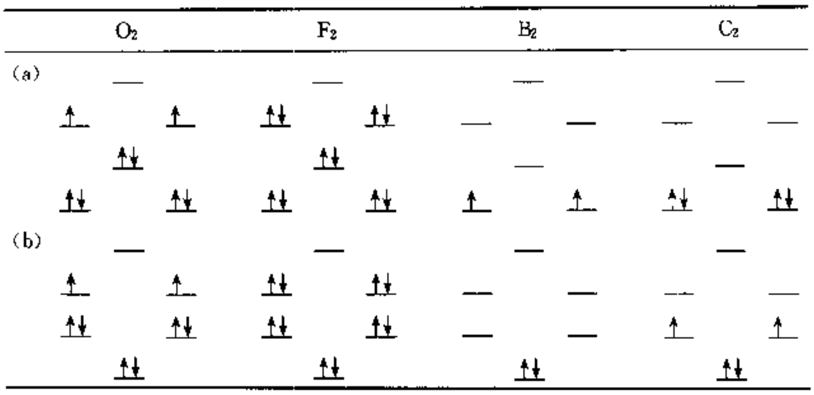
图 8.9

8.48 应用能级图写出 O_2 与 F_2 的电子排布。在写能级图时要求：

(a) π_{2p}在σ_{2p}轨道下面 (b) σ_{2p}在π_{2p}轨道下面

同样写出 B_2 和 C_2 的电子排布。每种情况的两种能级图写法在未成对电子数目方面是否不同，为什么？

解答



对 O_2 和 F_2 来说，两种写法未成对电子数相同，因为改变次序后的轨道都充满电子，而对 C_2 和 B_2 来说，这些轨道有未充满电子，这使两种次序排布时未成对电子数不同。

8.49 成键 σ_{2s} 轨道比反键 σ_{1s}^* 轨道能量高。为何前者是成键轨道而后者是反键轨道？

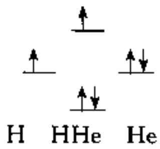
解答 σ_{2s} 轨道是由能量比它高的原子轨道形成的，因此是成键轨道；而 σ_{1s}^* 是由能量比它低的原子轨道形成的，因此是反键轨道。两个 σ 轨道的相对能量高低不重要。

8.50 HHe 分子是否难于离解成原子？两个氢原子和两个氦原子的下列组合哪一个能量最低？

(a) 2HHe　(b) H_2+He_2　(c) He_2+2H　(d) H_2+2He　(e) $2H+2He$

解答 HHe 分子的电子结构如右图所示，这种结构应该是稳定的（相对半个单键）。

然而它易于离解为 H_2+2He。



8.51 用图表示，若两个原子沿 z 轴成键，则各种 d 轨道能结合形成 σ，π 或 δ(delta)分子轨道。

解答 如图 8.10 所示。

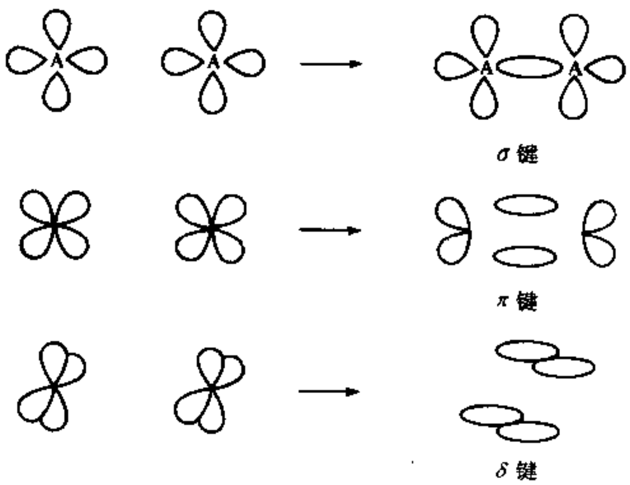


图 8.10

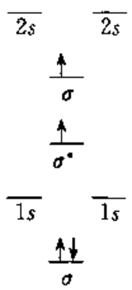
8.52 两个 p 轨道形成 π_{2p} 轨道。由此类推，画图表示两个原子的 d_{xy} 如何沿着 z 轴形成成键 δ 和反键 δ^* 轨道。

解答 图 8.10 下方的小图表示 δ 轨道。δ^* 轨道有八个叶瓣——上述图示的每个 δ 叶瓣的每侧有两瓣。

8.53 He_2 电子处于激发态而不是基态的现象已被观测到。解释为何处于激发态的 He_2 分

子难于离解成原子。

解



参看左图，此激发态的成键电子比反键电子多。核间电子的这种数量优势使电子处于激发态的此分子难于离解成原子。

8.54 根据分子轨道理论，以 F_2 为例，说明"一个单键仅由一个 σ 键组成"的假说是不正确的。

解 F_2 有一个单键，此单键包含一对成键电子，占据 σ_{2p} 轨道，两对成键电子占据 π_{2p} 轨道，两对反键电子占据 π_{2p}^* 轨道。

8.55 通过 $\lambda=58.44\text{nm}$ 光照射，He 能被激发到 $1s^12p^1$。最低的激发单线态电子排布是 $1s^12s^1$，位于 $1s^12p^1$ 态下 4857cm^{-1} 处，为使 He 和 H_2 不通过吸热形成 HeH_2，He—H 的平均键能是多少？假定此化合物由处于最低激发单线态的 He 生成。忽略 ΔE 与 ΔH 的差异。已知 $\Delta H_f(\text{H})=218.0\text{kJ/mol}$

解 形成 2mol He—H 键一定提供：(1) 从 $1s^2$ 激发到 $1s^12s^1$ 所需能量；

(2) 产生 2mol H 原子所需的能量。

能量(1)是激发到 $1s^12p^1$ 所需的能量与从 $1s^12p^1$ 到 $1s^12s^1$ 所需能量的差。

$$E(1s^2\rightarrow1s^12p^1)=\frac{hc}{\lambda}=\frac{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^8\text{m/s})}{58.44\times10^{-9}\text{m}}=3.40\times10^{-18}\text{J}$$

$$E(1s^12p^1\rightarrow1s^12s^1)=hc\left(\frac{1}{\lambda}\right)=(6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^8\text{m/s})(485\ 700\text{m}^{-1})=9.66\times10^{-20}\text{J}$$

$$E(\text{单线态})=(3.40\times10^{-18}\text{J})-(9.66\times10^{-20}\text{J})=3.30\times10^{-18}\text{J}=3.30\times10^{21}\text{kJ}$$

每摩尔：
$$(3.30\times10^{-21}\text{kJ})\left(\frac{6.02\times10^{23}}{\text{mol}}\right)=1.99\times10^3\ \text{kJ/mol}$$

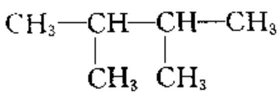
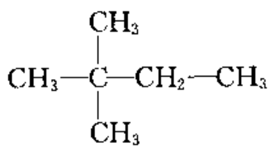
能量(2)是 2(218.0)=436.0 kJ/mol。因而每个 He—H 键能放出：

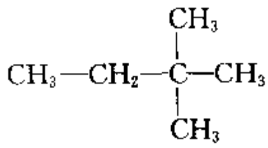
$$\frac{1}{2}[(1.99\times10^3)+436.0]=1215\text{kJ/mol}$$

第9章 有机分子

9.1 有机分子的命名和分类

9.1 命名下列化合物：

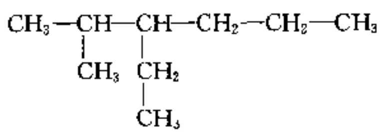
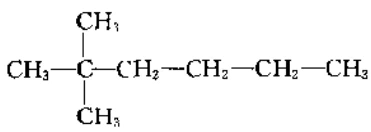
(a)  (b) 

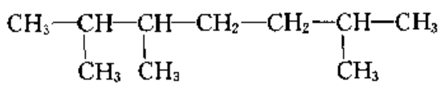
(c) 

解答 (a)2,3-二甲基丁烷 (b)和(c) 2,2-二甲基丁烷

9.2 写出下列化合物的分子式：

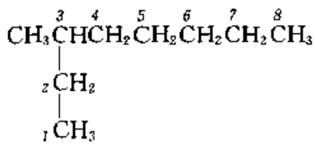
(a) 2-甲基-3-乙基己烷 (b) 2,2-二甲基己烷 (c) 2,3,6-三甲基庚烷

解答 (a)  (b) 

(c) 

9.3 解释为何 2-乙基庚烷不是标准 IUPAC 命名。

解答 最长碳链应包含这个乙基，其标准命名为：3-甲基辛烷



9.4 运用"球棍"模型想象甲烷、乙烷、甲醇、二甲醚、乙醇和水的结构，问：

(a)哪一种物质可看成"来源"于甲烷？

(b)哪一种可看成"来源"于水？

(c)哪些彼此是同分异构体？

(d)哪些属于同类有机化合物？

解答 (a)甲醇、二甲醚、乙烷

(b)甲醇、乙醇、二甲醚

(c)乙醇、二甲醚

(d)甲烷与乙烷属于烷烃类，甲醇与乙醇属于醇类

9.5 下列元素的一个原子最多能与几个其他原子成键形成有机化合物？

(a) H (b) C (c) N (d) O (e) Cl

解答 (a) 1 (b) 4 (c) 3 (d) 2 (e) 1

9.6 证明

$$n(\mathrm{H},\max)=2n(\mathrm{C})+n(\mathrm{N})+2$$

即有机分子中 H 原子个数最大值与 C 原子和 N 原子的数目有关。

解答 假设分子中只有 C,N,O 和 H，这也是有机化合物中最常见的元素，所要证等式是根据 C,N,

O和H的最大化合价(分别是4,3,2,1)而来的(N能与第四个原子形成配位共价键,这主要出现在离子化合物中,而不是出现在中性分子中)。

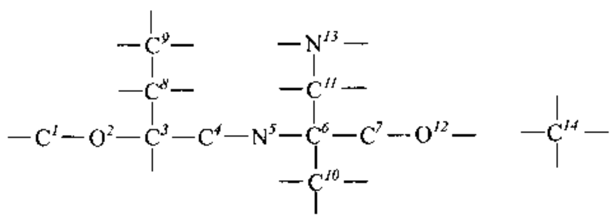


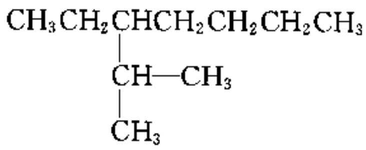
图9.1

参看图9.1的骨架式结构,这些骨架式结构涉及到了许多有机化合物中常见的各种特性。骨架结构中,氢原子不写出来;虽然氢原子被默认为与别的原子形成末端共价键,但这些氢原子不能连接两个不同的原子。这种架结构中没有双键,因为双键使成键的氢原子数减少,而我们计算的是氢原子数的最大值。这些骨架结构几乎包含了这些元素所有与假设相一致的可能性,有:链终端碳(如 *1*,*9* 和 *10*);不连接分支链的碳(如 *4*,*7*,*8*,*11*);连接一个分支链的碳(*3*);连接2个分支链的碳(*6*);不与任何C、N或O成键的碳(*14*)。桥接N(*5*);末端N(*13*)。桥接O(*2*);末端O(*12*)。

对于碳 *4*,*7*,*8*,*11*,每个碳可与两个氢成键,说明等式右端第一项 $2n(C)$ 是正确的。对于碳 *1*,*9*,*10*,每个碳可与3个氢成键,其中两个碳(如 *9* 和 *10*)可看成是分子最长碳链的始末端点,这两个端点每个端点连接的氢比等式所述的 $2n(C)$ 多一个,这就解释了等式中附加项即最后一项——"2",这对 CH_4(*14*)也是成立的。剩下的端位碳(如 *1*)也能与3个氢原子成键,但主链上的碳 *3* 引出支链到碳 *1*,碳 *3* 只能与 *1* 个氢成键,即一个碳连接的氢多一个,而另一个碳少一个氢,正好抵消。桥接氧 *2* 不与氢原子成键,因此等式中没有 $n(O)$。端位氧 *12* 能与一个氢原子成键,但碳 *7* 与氧 *12* 成键,碳 *7* 少一个氢,正好抵消。桥接氮 *5* 能与一个氢成键,因而等式第二项"$n(N)$"是正确的,端位氮 *13* 能与两个氢原子相连,但碳 *11* 与氮 *13* 相连,碳 *11* 少一个氢,这正好抵消,所以"$n(N)$"是正确的。

C与C、N或O之间的双键将减少氢原子数,使氢原子数低于计算的最大值。卤素由于是单价,也将减少氢原子数。别的第Ⅳ族、第Ⅴ族的元素原子分别类似于C和N,可作个别处理。

9.7 给出下列化合物的系统命名



解答 2-甲基-3-乙基庚烷

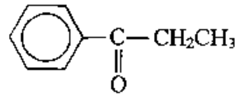
9.8 下列化合物哪一个叫甲基氯,为什么?

(a) CH_3Cl　(b) CH_2Cl_2　(c) $CHCl_3$　(d) CCl_4

解答 (a) 甲基是 CH_3—,甲烷除去一个氢原子即得。

9.9 给出下列化合物的系统命名和分子式:

(a) 苯基乙基酮　(b) 乙烯　(c) 丙酮　(d) 乙醛　(e) 醋酸　(f) 甲醛

解答 (a) 1-苯基-1-丙酮 　　(b)乙烯　$CH_2{=\!=}CH_2$

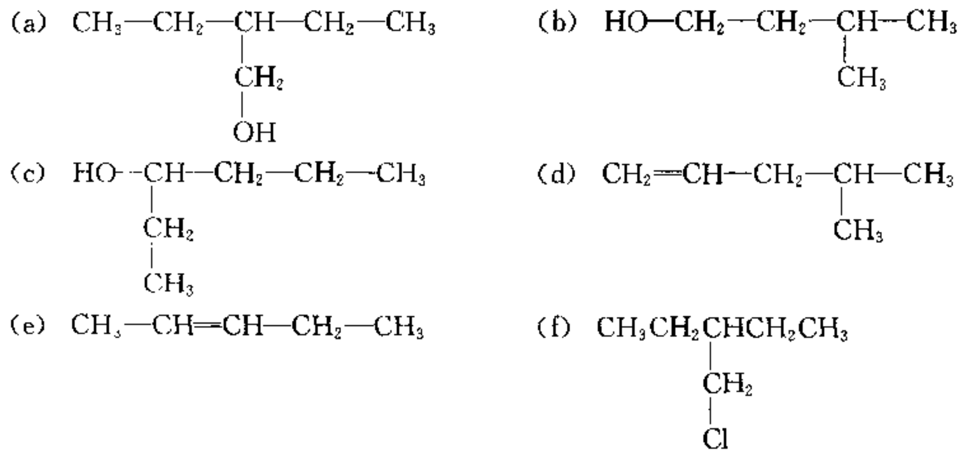
(c) 丙酮　CH_3COCH_3　　(d) 乙醛 CH_3CHO

(e) 乙酸　CH_3CO_2H　　(f) 甲醛 HCHO

9.10 ROR′代表哪一类化合物?若 CH_3— 和 C_6H_5— 作为取代基,写出3种符合这种分子式的化合物。

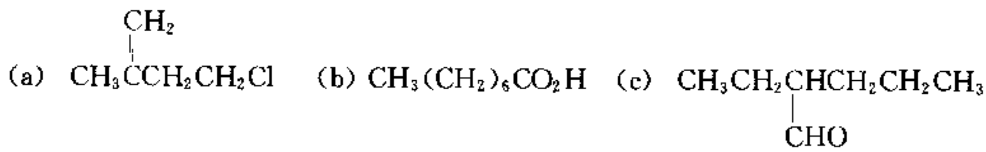
解答 醚类:CH_3OCH_3,$CH_3OC_6H_5$,$C_6H_5OC_6H_5$

9.11 命名下列化合物:



解答　(a) 2-乙基-1-丁醇　(b) 3-甲基-1-丁醇　(c) 3-己醇　(d)4-甲基-1-戊烯　(e) 2-戊烯　(f) 3-氯甲基戊烷

9.12　命名下列化合物：



解答　(a) 4-氯-2-甲基-1-丁烯　(b) 辛酸　(c) 2-乙基-1-戊醛

9.13　(a) 解释为何"丁醇"不能代表某特定化合物，而"丁酮"代表某特定化合物。
(b)"戊酮"能指某一特定化合物吗？

解答　(a)丁醇的—OH基可能在第一个碳原子上，也可能在第二个碳原子上，丁酮的羰基不能在末端(羰基在末端变成了醛基)。
(b)戊酮可能代表2-戊酮，也可能代表3-戊酮，因此，此命名不明确。

9.14　命名下列化合物：
(a) $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$　(b) $(C_6H_5)_2O$　(c) $(C_2H_5)_2NH$
(d) $CH_3CH_2CONHCH_3$　(e) $(C_2H_5)_2NH_2^+Cl^-$

解答　(a) 1,3,5-己三烯　(b) 二苯基醚　(c) 二乙基胺　(d) 甲基丙酰胺　(e) 二乙基氯化铵

9.15　写出下列化合物的分子式：
(a) 乙胺　(b) 丙醛　(c) 丁酮　(d) 丙酸乙酯
(e) 甲酸丁酯　(f) 溴苯　(g) 乙炔　(h) 苯基乙炔

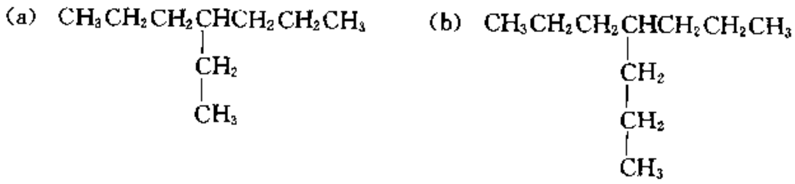
解答　(a) $CH_3CH_2NH_2$　(b) CH_3CH_2CHO　(c) $CH_3COCH_2CH_3$
(d) $CH_3CH_2CO_2CH_2CH_3$　(e) $HCO_2CH_2CH_2CH_2CH_3$　(f) C_6H_5Br
(g) $HC\equiv CH$　(h) $C_6H_5C\equiv CH$

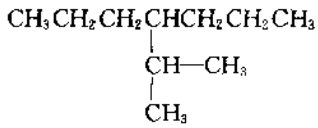
9.16　写出下列化合物的分子式：
(a) 2-丁烯　(b) 甲基乙基醚　(c) 丙醛　(d) 2-丙醇　(e) 2,4-戊二酮(或乙酰丙酮)

解答　(a) $CH_3CH=CHCH_3$　(b) $CH_3OCH_2CH_3$　(c)CH_3CH_2CHO
(d) $CH_3CHOHCH_3$　(e) $CH_3COCH_2COCH_3$

9.17　写出下列化合物的分子式：
(a) 4-乙基庚烷　(b) 4-丙基庚烷　(c) 4-(1-甲基乙基)庚烷

解答



(c) 

9.18 含有哪些官能团的分子在水溶液中是:(a)质子碱 (b)质子酸?

解 (a)胺类 (b)羧酸

9.19 写出下列化合物与 HCl 水溶液的反应:(a) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (b) $(CH_3)_3N$

解 (a) $HCl(aq)+CH_3CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NH_3^+Cl^-$

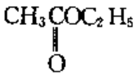
(b) $HCl(aq)+(CH_3)_3N \longrightarrow (CH_3)_3NH^+Cl^-$

9.20 命名下列化合物:(a) CH_3CH_2OH (b) $CH_3C_6H_5$ (c) CH_3COCH_3 (d) CH_3OCH_3 (e) CH_3CHO (f) $CH_3CHOHCH_3$ (g) CH_3CO_2H (h) $HOCH_2CH_3$ (i) C_6H_5OH (j) $CH_3CO_2CH_3$ (k) $CH_3CHClCH_2CH_3$

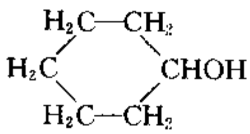
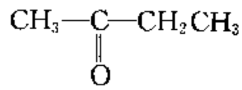
解 (a) 乙醇 (b) 甲苯 (c) 丙酮 (d) 二甲醚
(e) 乙醛 (f) 2-丙醇 (g) 乙酸 (h)乙醇
(i) 苯酚 (j) 乙酸甲酯 (k) 2-氯丁烷

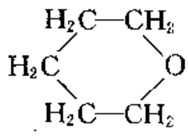
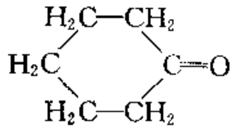
9.21 写出下列化合物的分子式:

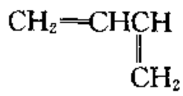
(a) 丁醇 (b) 丙基苯基醚
(c) 乙酸乙酯 (d) 二苯基胺

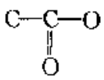
解 (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (b) $CH_3CH_2CH_2OC_6H_5$
(c)  (常常写作 $CH_3CO_2C_2H_5$) (d) $(C_6H_5)_2NH$

9.22 根据官能团将下列化合物分类:

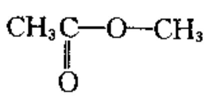
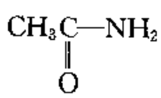
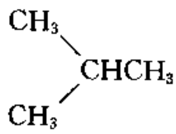
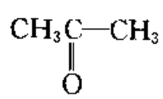
(a) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$ (b)  (c) 

(d) $CH_2{=}CHCH_2C_6H_5$ (e)  (f) 

(g) 

解 (a)与(e)是醚类,因为属于 ROR′类型
(b)醇类,因为属于 ROH 类
(c)和(f)为酮类,因含有  基团
(d)烯类,此分子还含有一个芳香基团
(g) 二烯烃类,连接碳原子有两个双键。

9.23 写出下列化合物的分子式:

(a)  (b)  (c)  (d) 

解 (a) $CH_3CO_2CH_3$ (b) CH_3CONH_2 (c) $(CH_3)_3CH$ 或$(CH_3)_2CHCH_3$
(d) CH_3COCH_3

9.24 为何含相同碳原子数的烯烃与环烷烃分子式相同,都为 C_nH_{2n}? 为何二烯烃与炔烃分

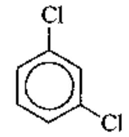
子式相同，都是 C_nH_{2n-2}？每类含有的最小碳原子数是多少？

解答 含有双键或环的，其氢原子数比对应烷烃的氢原子数少 2；含有叁键或两个双键的，则减去四个氢原子。烯烃和炔烃都至少有两个碳原子以形成多键。二烯烃至少有三个碳以形成两个双键（$H_2C=C=CH_2$）。环烷烃至少有三个碳原子以形成一个环。

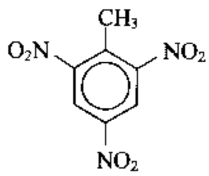
9.25 像链碳上碳原子一样，苯环上的碳原子也被标以数字以区别取代基，而且这些标明取代基位置的数字应选最小的。写出下列化合物的分子式：

(a) 1,3-二氯苯　(b) 2,4,6-三硝基甲苯　(c) 1,4-二乙基苯

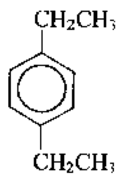
解答 (a)



(b)

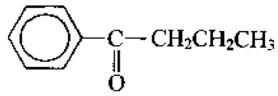


(c)



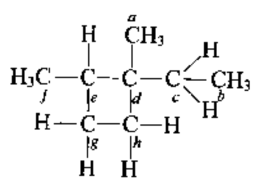
9.26 写出 1-苯基-1-丁酮的分子式，并解释为何"1-丁酮"的标注有点异常。

解答



在末端的碳原子上（即 1 位）的羰基通常是醛基的构成部分。

9.27 指出下面的碳氢化合物分子中哪些碳原子是伯碳、仲碳、叔碳、季碳原子？



解答 原子 a,b,f 是伯碳；原子 h 是仲碳；原子 e 是叔碳；原子 d 是季碳原子。

9.28 对每类简单的有机化合物：

(a) 写出最简单的化合物分子式；

(b) 命名此化合物；

(c) 求此化合物中碳原子的氧化值。

解答

	(a)	(b)	(c)
卤代物	CH_3F	氟甲烷（或甲基氟）	−2
醇	CH_3OH	甲醇（甲基醇）	−2
醚	$(CH_3)_2O$	二甲醚	−2
醛	CH_2O	甲醛	0
酮	CH_3COCH_3	丙酮	−4/3
酸	HCO_2H	甲酸	+2
酯	HCO_2CH_3	甲酸甲酯	0
胺	CH_3NH_2	氨基甲烷（或甲基胺）	−2
酰胺	$HCONH_2$	甲酰胺	+2
烯	$H_2C=CH_2$	乙烯	−2
炔	$HC≡CH$	乙炔	−1
芳烃	C_6H_6	苯	−1

9.29 下列化合物中哪些是(a)伯胺 (b)仲胺 (c)仲醇?

(i) $CH_3CHNH_2CH_3$, (ii) $CH_3CHOHCH_2NHCH_3$,

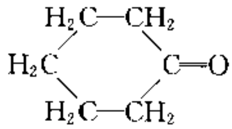
(iii) $(CH_3)_2COHCH_2NH_2$, (iv) $(CH_3)_2NCH(CH_3)_2$。

解 (a) i 和 iii ($-NH_2$,是伯胺,它是 NH_3 中一个 H 被 R 基取代,R 可以是伯、仲、叔碳原子)

(b)ii

(c)ii 因为—OH 与仲碳原子相连

9.30 将下列化合物按烷烃,烯烃,醇,醚,酯,酸,胺,酰胺,醛或酮进行分类? 并命名。

$CH_3CH_2OCH_3$ $CH_3CH_2CO_2H$  CH_3CONH_2 $CH_3CO_2CH_3$

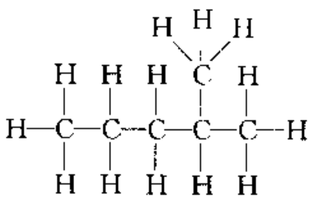
解 (a) 分别是:醚,酸,酮,酰胺,酯

(b) 命名分别为:甲基乙醚,丙酸,环己酮,乙酰胺,乙酸甲酯。

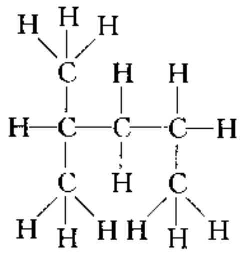
9.2 结构异构

9.31 下列哪个式子代表不同的化合物?

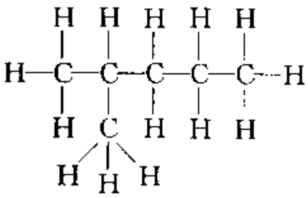
(a)



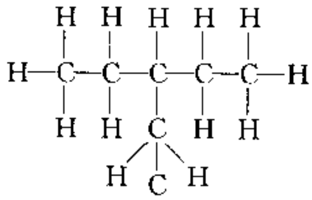
(b)



(c)



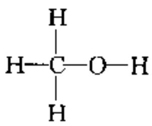
(d)



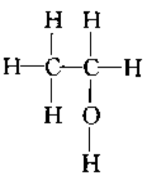
解 (a),(b),(c)代表同一化合物,都是含有五个碳的直链,第二个碳原子有一支链。(d)代表另一个化合物,因为它的支链是连在主链第三个碳原子上。

9.32 有机化合物中官能团—OH具有醇的特征,写出和命名最简单的四种醇类化合物,并说出哪些是异构体?

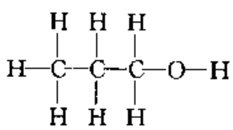
解



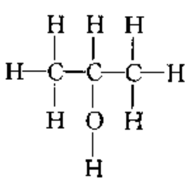
甲醇



乙醇



丙醇



异丙醇

最后两种是同分异构体。

9.33 同位素与同分异构体有什么区别?

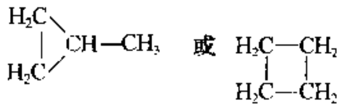
解 同位素指某个原子与另一个原子相比,原子序数相等,但质量数不同;同分异构体是指某个分子与另一个分子相比,分子式相同而分子不同。

9.34 哪一个直链烃是2-甲基-3-乙基己烷的同分异构体?

解 壬烷

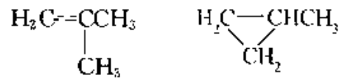
9.35 A 与 B 是同分异构体,分子式为 C_4H_8,A 能使 CCl_4 中的溴褪色,而 B 不能(溴能与双键碳原子反应)。试写出 A 和 B 可能的结构式。

解答 化合物A一定有双键，所以它可能是 $CH_3CH=CHCH_3$ 的顺式或反式异构体，或 $CH_2=CHCH_2CH_3$ 或 $(CH_3)_2C=CH_2$。化合物B一定没有双键，它可能是



9.36 写出环丁烷的所有结构异构体。

解答 $CH_2=CHCH_2CH_3$　$CH_3CH=CHCH_3$



9.37 2,2,4-三甲基戊烷的直链异构体是什么？

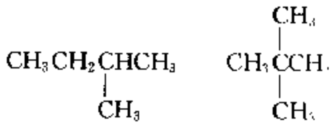
解答 辛烷

9.38 分子式为 $C_4H_{10}O$ 的同分异构体有哪几种？

解答 7种：1-丁醇，2-丁醇，2-甲基-1-丙醇，2-甲基-2-丙醇，二乙基醚，甲基丙基醚，甲基异丙基醚。

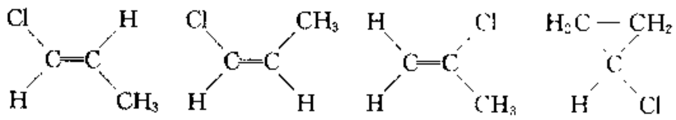
9.39 写出戊烷 C_5H_{12} 的同分异构体。

解答 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$



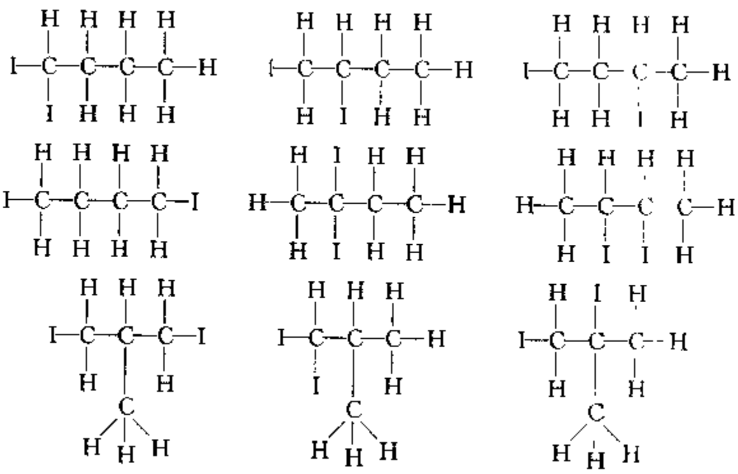
9.40 写出 C_3H_5Cl 的所有同分异构体。

解答 $CH_2=CHCH_2Cl$



9.41 写出 $C_4H_8I_2$ 的所有结构异构体。

解答

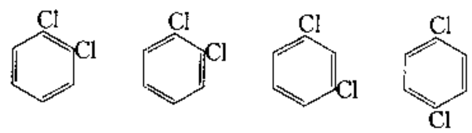


9.42 $C_2H_4Cl_2$ 的结构异构体有几种？

解答 两种：1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷

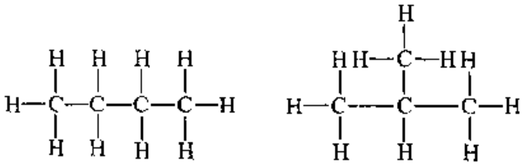
9.43 如果二氯苯 $C_6H_4Cl_2$ 中的双键定域于特定的碳原子之间，这个化合物将存在多少异构体？实际存在多少异构体？

解答 如果双键定位于特定碳原子之间，则有四个异构体；实际上只有三个，下列异构体中，前两个是相同的，因为实际上双键不是定域的。



9.44 写出所有的 C_4H_9Cl 的结构异构体的结构简式。

解答 分子式组成类似于丁烷 C_4H_{10}，只是一个 H 原子被 Cl 取代，在 C_4H_{10} 两种异构体(如图 9.2)中因 H 原子的位置不同，所以被 Cl 取代后的 C_4H_9Cl 的异构体有四种(如图 9.3)。



n-正丁烷　　n-异丁烷

图 9.2

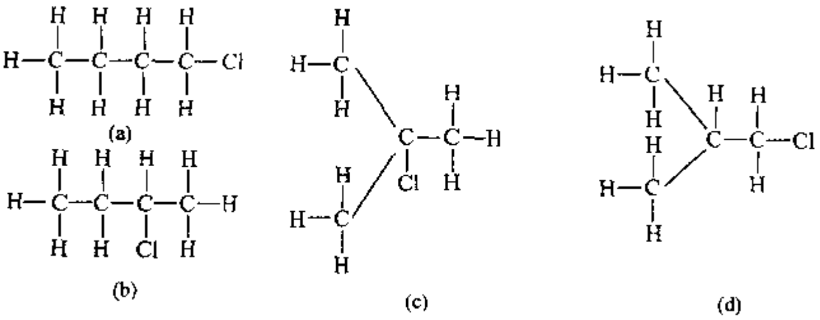


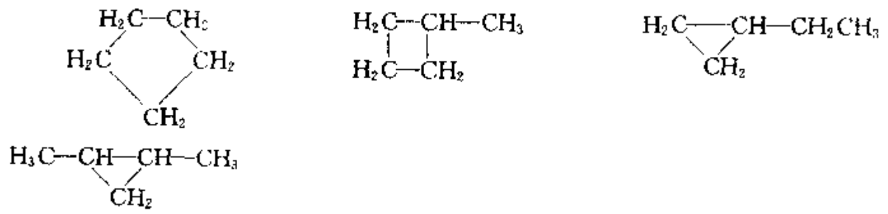
图 9.3

注意：正丁烷的两个端位碳是相同的，且两个中间位碳也是相同的，因而一个氯原子取代左端位碳原子的氢所得的化合物与化合物(a)是同一化合物。类似地，Cl 取代左边第二个碳上的氢原子所得化合物与化合物(b)是同一化合物。异丁烷三个端位碳是没有区别的，因为可绕C—C单键键轴自由旋转，所以某一个碳上哪一个氢被取代不重要，因为自由旋转使所有位置不可区别。

9.45 写出分子式为 C_5H_{10} 的所有化合物的结构式。

解答 $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$　　$CH_2{=}CHCH(CH_3)_2$　　$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$

$CH_3CH{=}C(CH_3)_2$　　$CH_3CH_2(CH_3)C{=}CH_2$



9.46 写出分子式为 $C_5H_{11}Cl$ 的所有化合物的分子式。

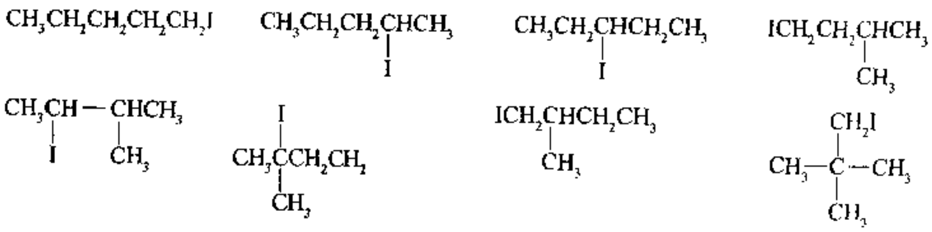
解答 $ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$　　$CH_3CHClCH_2CH_2CH_3$　　$CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$

$ClCH_2CH_2CH(CH_3)_2$　　$CH_3CHClCH(CH_3)_2$　　$CH_3CCl(CH_3)CH_2CH_3$

$ClCH_2C(CH_3)_3$　　$ClCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

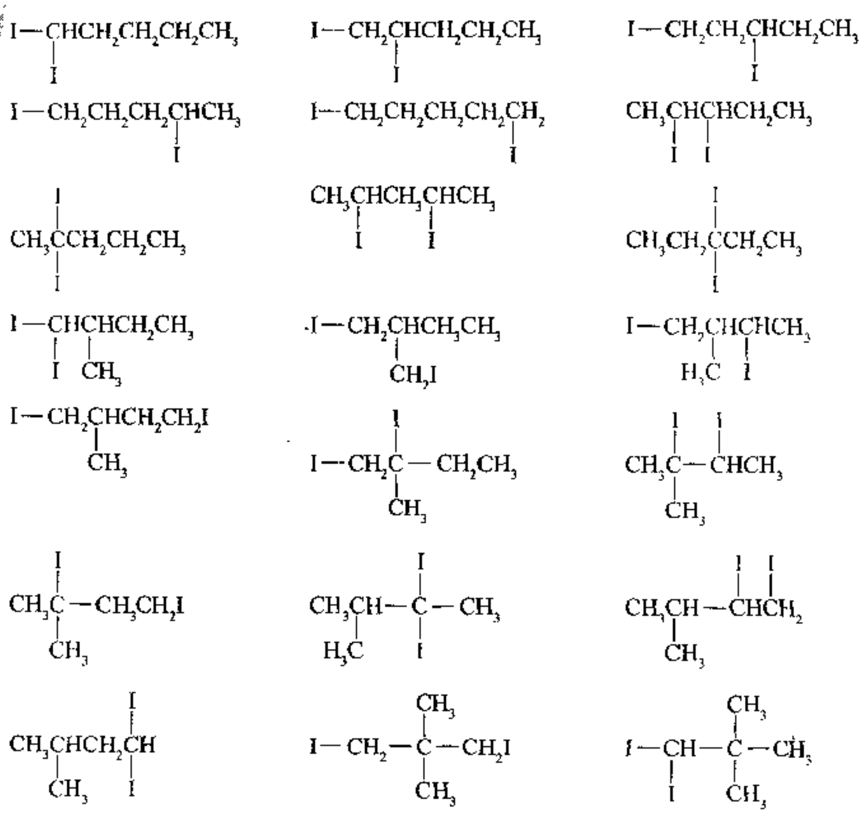
9.47 写出分子式为 $C_5H_{11}I$ 的结构异构体。

解答



9.48 写出分子式为 $C_5H_{10}I_2$ 的化合物的所有可能的结构式。

解答

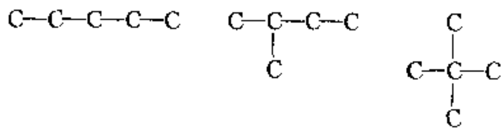


9.49 写出下列分子的所有异构体的碳骨架和相连的氯原子，不用写出相连的氢原子，但要知道每个异构体的氢原子数。

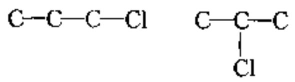
(a) C_5H_{12}　(b) C_3H_7Cl　(c) $C_3H_6Cl_2$　(d) $C_5H_{11}Cl$

(e) C_6H_{14}　(f) C_7H_{16}

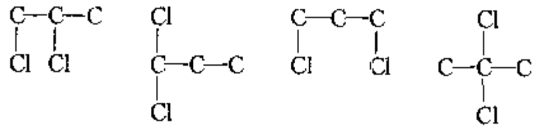
解答 (a)



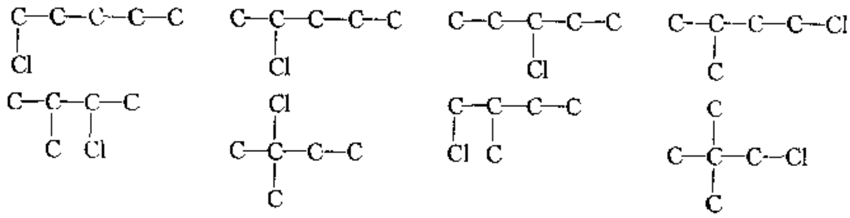
(b)



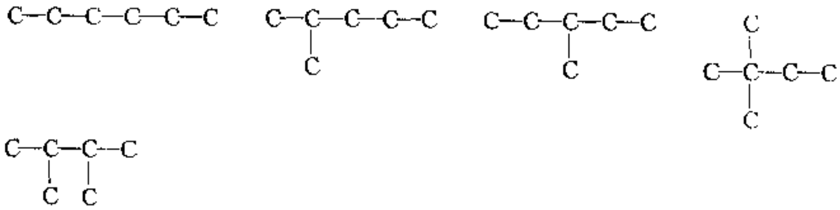
(c)



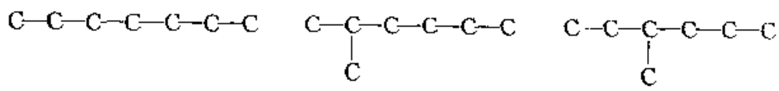
(d)

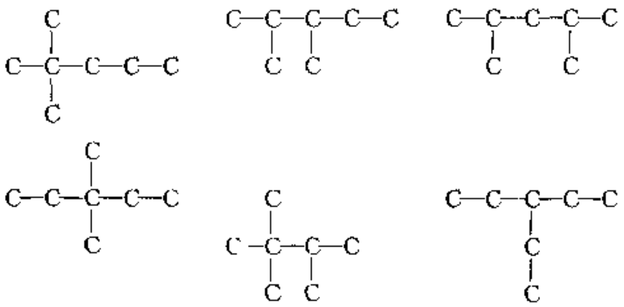


(e)



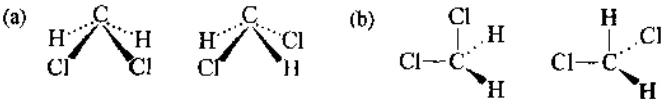
(f)





9.50 如果饱和烃的碳原子的键结构是:(a)四方锥 (b)三角锥(实际上这两种结构是不正确的),画图说明 CH_2Cl_2 的异构体不只一种。

解答 CH_2Cl_2 的异构体结构(实际上是不正确的)为



9.51 应用表 7.2 计算 25℃时下列反应的 $\Delta H^\ominus$

$$C_2H_4(g)+3O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+2H_2O(g)$$

解答

$$\Delta H^\ominus=4D(C—H)+D(C=C)+3D(O_2)-4D(C=O)-4D(H—O)$$
$$=4(100)+146+3(119.2)-4(177)-4(111)=-248\text{kcal/mol}$$

9.52 应用表 7.2,计算 CH_4 或 C_8H_{18} 各 1g 完全燃烧哪一个产生更多的能量?

解答

$$CH_4+2O_2\longrightarrow CO_2+2H_2O$$

每摩尔 CH_4:

$$\Delta H=4D(C—H)+2D(O_2)-2D(C=O)-4D(H—O)$$
$$=4(100)+2(119.2)-2(177)-4(111)=-160\text{kcal/mol}$$

每克 CH_4:

$$\left(\frac{-160\text{kcal}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\text{mol}}{16.0\text{g}}\right)=-10.0\text{kcal/g}$$

每摩尔 C_8H_{18}:

$$C_8H_{18}+\frac{25}{2}O_2\longrightarrow 8CO_2+9H_2O$$

$$\Delta H=7D(C—C)+18D(C—H)+\frac{25}{2}D(O_2)-16D(C=O)-18D(H—O)$$
$$=7(82)+18(100)+12.5(119.2)-16(177)-18(111)=-966\text{kcal/mol}$$

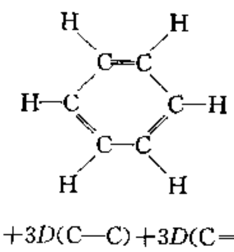
每克 C_8H_{18}:

$$\left(\frac{-966\text{kcal}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\text{mol}}{114\text{g}}\right)=-8.47\text{kcal/g}$$

所以,完全燃烧每克 CH_4 比每克 C_8H_{18} 产生更多的能量。

9.53 应用表 7.2,根据 Kekule 结构(定域双键),计算苯燃烧为 CO_2 和水的燃烧焓,并与实验值−782.3kcal/mol 比较,解释它们之间的差异。

解答

 $+\frac{15}{2}O_2\longrightarrow 6CO_2+3H_2O$

$$\Delta H=6D(C—H)+3D(C—C)+3D(C=C)+\frac{15}{2}D(O_2)-12D(C=O)-6D(H—O)$$
$$=6(100)+3(82)+3(146)+7.5(119.2)-12(177)-6(111)=-612\text{kcal/mol}$$

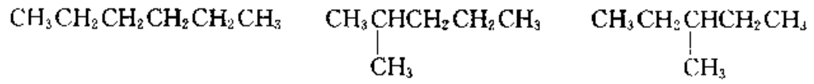
而实验值为−782.3 kcal/mol,不相等是因为苯是非定域化的(其他原因是在计算 ΔH_{comb} 而不是

计算键能时包括体系反抗大气膨胀，两种情况下的状态不同，一种是气态，而另一种是液态）。

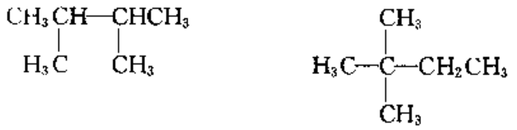
9.3　几何和光学异构体

9.54　根据 IUPAC 系统命名 C_6H_{14} 的异构体[参见题 9.49(e)]，并问哪些具有旋光性？

解答



正己烷　　2-甲基戊烷　　3-甲基戊烷

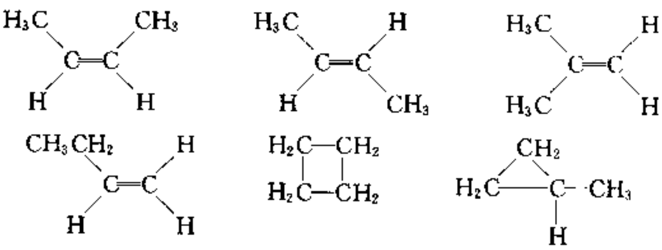


2,3-二甲基丁烷　　2,2-二甲基丁烷

所有异构体均不具有旋光性。

9.55　写出 C_4H_8 所有的结构异构体和几何异构体。

解答　如果四个碳的烃不含环的话，则一定有一双键，双键在分子中间或在末端。前者由于末端碳相对于双键有不同的位置而有两个几何异构体；后者因为支链的大小不同有两个结构异构体。还有可能是没有双键的环状结构。

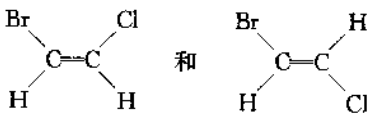


注意：上述的与碳成键的 2 或 3 个氢与该碳组成一个基团的速记法被默认为：每个氢与含有它的基团的碳相连，基团的碳与下一个碳相连，或与邻近的一个或几个基团的碳相连。

9.56　下列化合物，哪些能以几何异构体存在？

CH_2Cl_2　$CH_2Cl—CH_2Cl$　$CHBr═CHCl$　$CH_2Cl—CH_2Br$

解答　只有 $CHBr═CHCl$ 能以几何异构体存在：



在 $CH_2Cl—CH_2Cl$ 和 $CH_2Cl—CH_2Br$ 分子中，碳原子通过单键连接，两端的基团可绕着单键自由旋转，因而卤素原子任何构象只要通过绕单键旋转就转成另一构象。在 CH_2Cl_2 中，分子的结构是四面体，原子的任何相互交换不改变分子的结构。

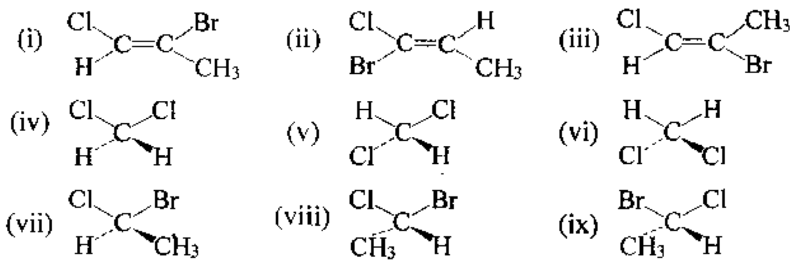
9.57　参考图 9.3，分子式为 C_4H_9Cl 的异构体化合物中，哪些是光学异构体？

解答　只有化合物(b)能以旋光异构体的形式存在，因为它有一个碳原子（与 Cl 相连的碳）与四个不同的基团相连。化合物(b)中任何别的碳和其他化合物中任何碳都至少与两个氢或两个 CH_3 基团相连（即至少与两个相同的基团相连）。

9.58　在直链烷烃（C_nH_{2n+2}，n 为整数）中，写出至少有一种结构异构体存在旋光现象的分子量最小的化合物分子式。

解答　对烷烃来说，要存在旋光性则必须与四个不同的基团相连成键，最小的基为 H，CH_3，C_2H_5，C_3H_7。所以分子式为 C_7H_{16}。

9.59　下列化合物中，(a)哪些是几何异构体？(b) 哪些是旋光异构体？(c)哪些是结构异构体？



解答 (a) (i)和(iii) (b) (viii)和(vii)或(ix)(它们是同一物质) (c) (ii)与(i)和 (iii)

9.60 所有旋光异构体一定有旋光性吗？试解释之。

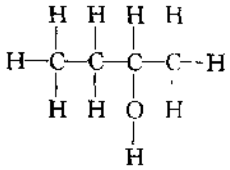
解答 虽然内消旋异构体是旋光异构体，但不具有旋光性。

9.61 解释内消旋异构体与外消旋混合物的差异，并问它们有什么共同点？

解答 一个内消旋异构体是一单一化合物；而一个外消旋混合物是等摩尔的两个化合物的混合物。内消旋异构体由于内部补偿而使自生不具有旋光性；而外消旋混合物之所以不使偏振光的面旋转是由于那两个化合物的偏振效果正好抵消。外消旋混合物通过物理方法(如 Pasteur 所做的那样)能被分成两个具有旋光性的化合物。内消旋异构体和外消旋混合物都不能使偏振光的面旋转，两者都有两个(相反)手性中心。

9.62 写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的某醇的结构简式，已知它存在有旋光性的对映体。

解答



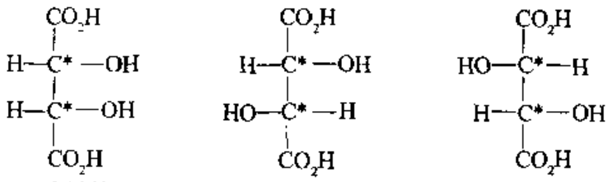
碳 2 是不对称的。

9.63 2,3-丁二醇存在几种旋光异构体？它们都具有旋光性吗？

解答 有三种旋光异构体。只有一种(是内消旋化合物)没有旋光性，因为它有两个相连基团相同而构型排列相反的碳原子。

9.64 酒石酸是一种二羟基二羧基酸，$HOCOCHOHCHOHCO_2H$，找出所有的手性中心，画出旋光异构体，并根据 2^n 规则解释酒石酸的这类异构体数目。

解答 每个结构中的中间两个碳原子都是手性中心，它们被标上星号以表示它们的手性。



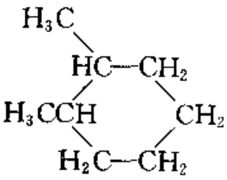
内消旋

有三个异构体而不是 $2^2=4$ 个，因为其中一个是内消旋异构体。

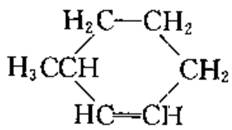
9.65 从下列化合物中，找出不对称碳原子，并找出哪个化合物有内消旋异构体。

(i) $CH_3CHNH_2CONH_2$ (ii) $HOCH_2CHOHCH_2CH_3$ (iii) $HOCH_2CHOHCH_2OH$

(iv)

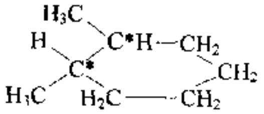


(v)

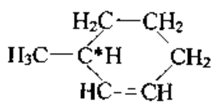


解答 被标上星号的是不对称碳原子。形成内消旋异构体的在其后面的括号内标明。

$CH_3C^*HNH_2CONH_2$ $HOCH_2C^*HOHCH_2CH_3$ $HOCH_2CHOHCH_2OH$(无)

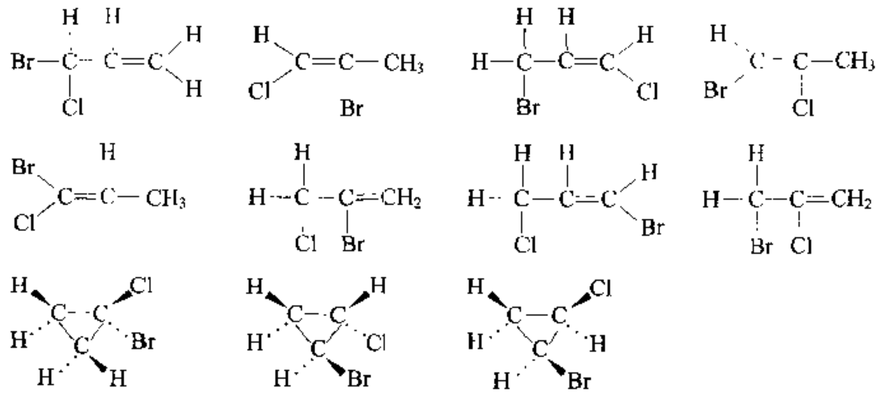


(形成内消旋异构体)



9.66 写出 C_3H_4ClBr 的所有异构体的结构，并说明哪些具有旋光性。

解答



(+)和(-)　　(+)和(-)

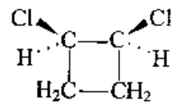
9.67 构造 1,2-二氯环丁烷的分子模型，问：

(a) 分子中有多少不对称碳原子？

(b) 有内消旋异构体吗？

(c) 若已知分子式为 $C_4H_6Cl_2$ 且有一个四元环，则有多少异构体？

解答



(a) 2 个

(b) 有(如上图所示)

(c) 6 个　它们是：1,1-二氯环丁烷，三种 1,2-二氯环丁烷的异构体((+)，(-)，还有一种是内消旋形式)，两种 1,3-二氯环丁烷(顺式和反式)。

9.68 构造 2,3-戊二烯的分子模型，问：

(a) 此分子式有多少不对称碳原子？

(b) 它有手性中心吗？

(c) 它有旋光异构体吗？

解答 (a)没有不对称碳原子。

(b) 三个中间碳原子结合使此分子在整体上是一个延长的四面体构型，分子有一个手性中心，由三个双键碳原子组成，参见题 8.19 中丙二烯分子的结构。

(c) 因为此分子不能与其镜像叠加，所以它具有旋光性。

9.69 二羧酸马来酸和富马酸分别是 $HOCOCH=CHCO_2H$ 的顺式和反式异构体，两者中有一个其 K_1 值是另一个 K_1 值的 10 倍。对每种异构体描述一下失去一个质子后的阴离子的正确结构。推测哪一个异构体的 K_1 值更大？并给出原因。哪一个 K_2 值更大？

解答 与反式异构体比，顺式异构体能形成分子内氢键，使它的阴离子更稳定，因而顺式异构体的 K_1 值更大，但其 K_2 值更小。

9.70 描述一个反应序列来拆分 3-氯丁酸的外消旋混合物。

解答 反应序列如下：

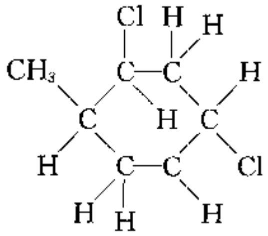
$$\left.\begin{matrix}(+)\text{-}CH_3CHClCH_2CO_2H\\(-)\text{-}CH_3CHClCH_2CO_2H\end{matrix}\right\}+2((-)\text{-碱})\longrightarrow\left\{\begin{matrix}(+)\text{-}CH_3CHClCH_2CO_2^-\text{-}((-)\text{-碱})\\(-)\text{-}CH_3CHClCH_2CO_2^-\text{-}((-)\text{-碱})\end{matrix}\right.$$

因为这两种反应生成的化合物不是对映体，所以它们能通过物理方法被分开。分开后，每种化合物通过过量 HCl 处理，恢复为原来的酸。

(+)-$CH_3CHClCH_2CO_2$-((−)-碱)+HCl ⟶ (+)-$CH_3CHClCH_2CO_2H$+H((−)-碱)Cl

(−)-$CH_3CHClCH_2CO_2$-((−)-碱)+HCl ⟶ (−)-$CH_3CHClCH_2CO_2H$+H((−)-碱)Cl

9.71 对下面的环己烷的衍生物，问：



(a) 这个分子有几个不对称碳原子？

(b) 这种结构异构体有几种旋光异构体？

(c) 有内消旋体吗？

解答 (a) 有三个不对称碳原子。

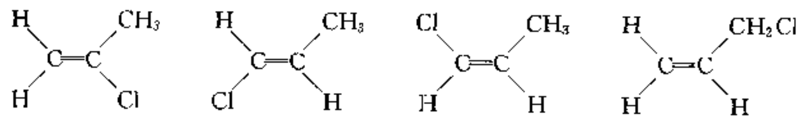
(b) 旋光异构体的数目为 $2^3=8$。

(d) 没有内消旋体。

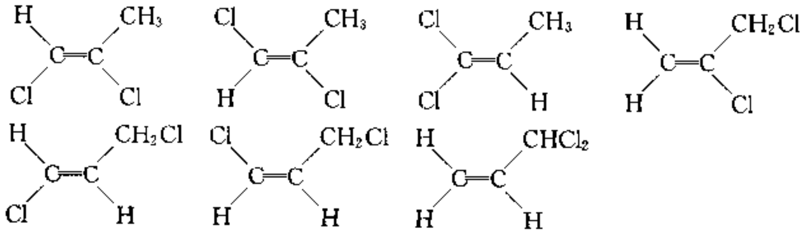
9.72 写出下列每种分子的结构异构体和几何异构体(注：不包括环状化合物)。

(a) C_3H_5Cl (b) $C_3H_4Cl_2$ (c) C_4H_7Cl (d) C_5H_{10}

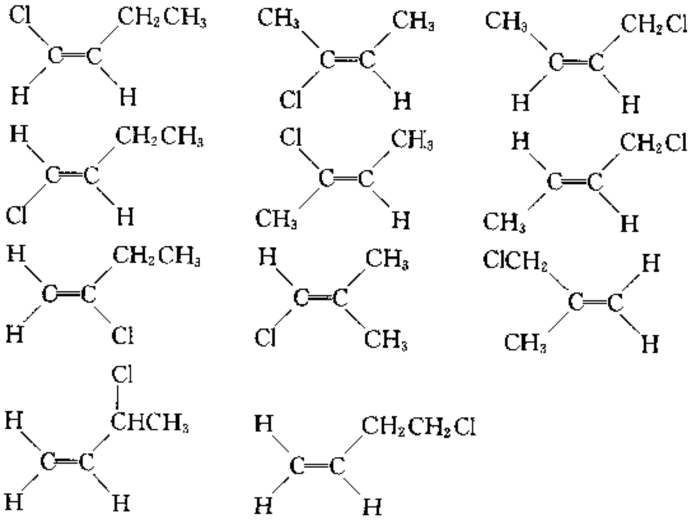
解答 (a)



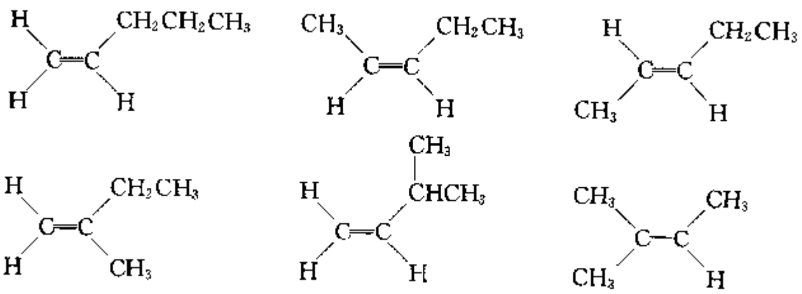
(b)



(c)



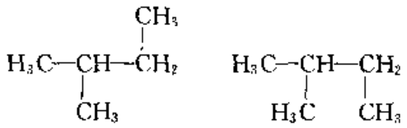
(d)



9.4 更难的题目

9.73 写出 2-甲基丁烷的两个不同构象的二维结构式。

解答



9.74 在水溶液中，氢氧化四甲基铵$(CH_3)_4NOH$是强碱；而三甲基胺是弱碱。根据这些物质的结构解释它们的这种差异。

解答 $(CH_3)_4N^+OH^-$是离子化合物。R_3N呈碱性是因为它与水反应达到平衡后形成一些OH^-离子。

9.75 下列分子中哪些是：(a)质子酸 (b)质子碱 (c)Lewis 碱

(i) C_2H_5OH (ii)C_5H_5N (iii) $C_2H_5OCH_3$ (iv) C_6H_5OH

(v) $(C_2H_5)_2NH_2^+$ (vi) $C_6H_5CO_2H$ (vii) $(C_2H_5)_2NH$

解答 (a) iv，v 和 vi(v 是$(C_2H_5)_2NH$的共轭酸)

(b) ii 和 vii

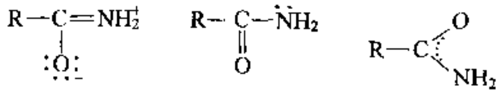
(c) ii，iii 和 vii

9.76 环己烷中的碳原子是什么杂化轨道？环丙烷中呢？

解答 都是 sp^3 杂化。

9.77 根据电子离域作用，解释为何酰胺的碱性比胺弱得多？

解答 下图中的第三种表示两种共振体的电子离域：



因而电子不能像胺中的电子一样被 H^+ 获得。

9.78 构造环己烷的船式和椅式构象的分子模型。

(a) 预测室温下环己烷哪一种结构占优，并解释。

(b) 在椅式结构中，环己烷中的氢哪些是直立的，哪些是平伏的？

(c) 从椅式构象变为船式构象，然后再变为椅式构象(此时，与原来的椅式构象不同)时，原先是直立的氢原子现在是什么位置？

(d) 氯代环己烷有几种异构体？

解答 (a)室温下环己烷的椅式占优。

(b)和(c) 当原来的椅式通过船式再变为椅式的另一个构象时，垂直氢原子变为平伏氢原子，反之亦然。

(d)由于位置可以互换，所以氯代环己烷没有异构体。

9.79 构造只有碳碳单键的非环状有机化合物的分子模型，要求在这个模型中绕碳碳单键完全旋转是不可能的。

解答 某一单键的每个碳与大基团相连可阻止自由旋转，这种情况叫"空间阻碍"。可以想象，乙烷分子的 6 个氢原子被丁基$(CH_3)_3C$—取代后，不能绕中心的碳碳单键自由旋转。

$$((CH_3)_3C)_3C—C(C(CH_3)_3)_3$$

9.80 分别画出乙烯、丙二烯($H_2C=C=CH_2$(题 8.19))的俯视图、前视图和侧视图，并标出所有的原子和 π 键。

解答 如图 9.4 所示。

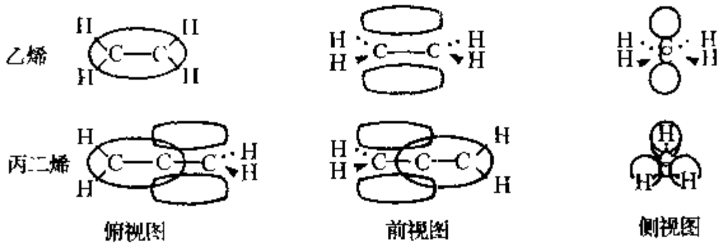
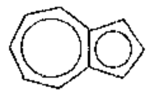
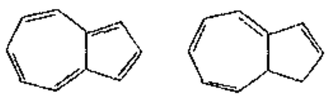


图 9.4

9.81 (a)有人提出芳香性与离域 π 轨道系统中的电子数目有关。当电子数为$(4n+2)$时(n为整数)时有芳香性。由此解释一下苯、萘和薁的芳香性。
(b)画出薁的共振结构式。

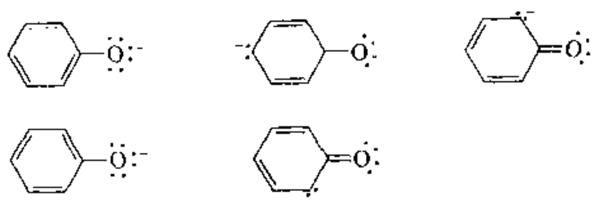


解 (a)苯的离域分子轨道中有6个电子;萘有10个;薁有10个,都符合"$4n+2$"规则。

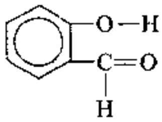
(b) 

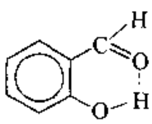
9.82 为何苯酚离子 $C_6H_5O^-$ 比苯酚共振稳定性更大。

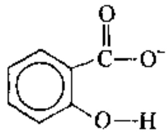
解



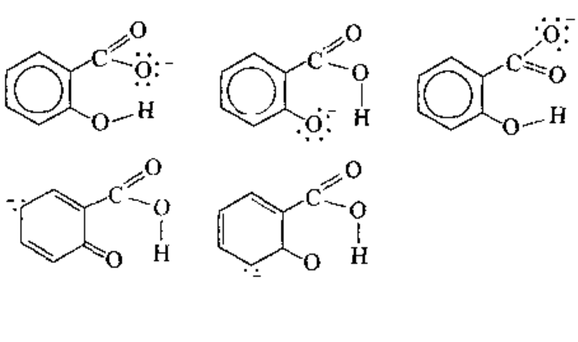
苯酚没有如右边所示的三个低能量的共振体,因为它的氧原子有部分正电荷。

9.83 画出显示分子内氢键的  的结构。形成的附加环上有几个原子?

解  ;附加的环上有6个原子。

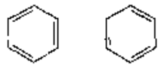
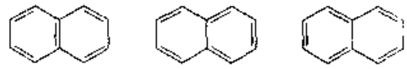
9.84 画出下面这个化合物的共振结构: 

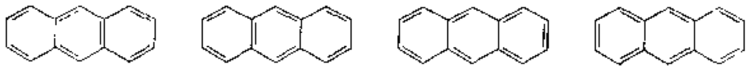
解



前3种结构是标准的共振体。参见题9.83。

9.85 画出下列化合物的共振结构：(a) 苯　(b) 萘　(c) 蒽

解答　(a) 　(b) 

(c) 

9.86 (a) 计算甲醛和甲二醇 $HOCH_2OH$ 中碳原子的氧化数。

(b) 应用表7.2，又已知 $\Delta H_{sub}(C)=171.7$kcal/mol，计算这两种物质的生成焓。

(c)求下面反应的 $\Delta H^{\ominus}$，并预测两化合物中的一个不易转化为另一个。

$$HCHO+H_2O \longrightarrow HOCH_2OH$$

解答　(a)都是0

(b) 对HCHO：

$$C(s) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H_{sub}=171.7\text{kcal}$$

$$H_2 \longrightarrow 2H(g) \qquad D(H_2)=104.2$$

$$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O(g) \qquad \frac{1}{2}D(O_2)=\frac{1}{2}(119.2)$$

$$C(g)+2H(g)+O(g) \longrightarrow HCHO \qquad -2D(C\text{—}H)-D(C\text{=}O)=-2(100)-177$$

$$C(s)+H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCHO$$

$$\Delta H=\Delta H_{sub}(C)+D(H_2)+\frac{1}{2}D(O_2)-2D(C\text{—}H)-D(C\text{=}O)$$

$$=171.7+104.2+\frac{1}{2}(119.2)-2(100)-177=-41.5\text{kcal/mol}$$

对 $HOCH_2OH$：

$$C(s) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H_{sub}=171.7\text{kcal}$$

$$2H_2 \longrightarrow 4H(g) \qquad 2D(H_2)=2(104.2)$$

$$O_2 \longrightarrow 2O(g) \qquad D(O_2)=119.2$$

$$C(g)+4H(g)+2O(g) \longrightarrow HOCH_2OH \qquad -2D(H\text{—}O)-2D(C\text{—}O)-2D(C\text{—}H)=-2(111)-2(83)-2(100)$$

$$C(s)+2H_2+O_2 \longrightarrow HOCH_2OH$$

$$\Delta H=\Delta H_{sub}(C)+2D(H_2)+D(O_2)-2D(H\text{—}O)-2D(C\text{—}O)-2D(C\text{—}H)$$

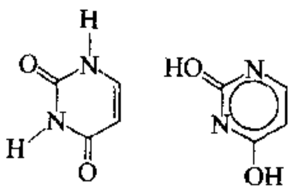
$$=171.7+2(104.2)+119.2-2(111)-2(83)-2(100)=-88.7\text{kcal/mol}$$

(c) $\Delta H^{\ominus}=\Delta H_f(HOCH_2OH)-\Delta H_f(HCHO)-\Delta H_f(H_2O)$

$$=-88.7-(-41.5)-(-68.32)=+21.1\text{kcal/mol}$$

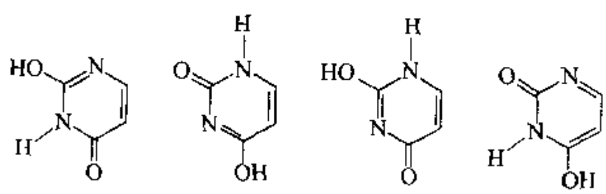
因为 $\Delta H^{\ominus}$ 是正的且这种化合反应的 ΔS 是负的，所以对这个反应，$\Delta G=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S$ 为正，因而，HCHO不易转化为 $HOCH_2OH$。

9.87 教科书上把某嘧啶型的碱表示成如下列之一：



注意到直接连在芳香族环上的—OH呈酸性，请再写出一种表示此碱的分子式。嘧啶的这三种表示有何关系？

解答　下列中任何一个都可表示：



这些分子是前二种的互变异构体，它们不是共振体，因为氢原子不在同一位置上(而所有共振体的每一个原子都在相同的位置上，且未成对电子数相同)。

9.88 由聚合物聚乙烯氯(PVC)制成的一次性容器被消费者广泛用于包装货物，它的分子式为$(C_2H_3Cl)_n$。写出 PVC 在氧气中燃烧的方程式，并提出原因来解释以焚烧的方式来处理 PVC 制成的废包装材料不是令人满意的方法。

解答

$$(C_2H_3Cl)_n+\frac{5}{2}nO_2 \longrightarrow 2nCO_2+nH_2O+nHCl$$

燃烧产生的 HCl 是强酸。当空气中的 HCl 被吸入体内，将引起窒息，而且，它是腐蚀性的酸。

9.89 解释为何下列每个方程式均表示有机反应物的氧化作用。

$$CH_3CHO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CO_2H$$

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{\text{Pt 催化剂}} CH_2{=}CH_2+H_2$$

解答

	碳的平均氧化态
CH_3CHO	−1
CH_3CO_2H	0
CH_3CH_3	−3
$CH_2{=}CH_2$	−2

9.90 溴的苯溶液非常稳定，但当向溶液中放入一个铁钉时很快发生苯的溴化。解释铁起了什么作用？写出所有反应方程式。

解答 铁与溴反应生成了 $FeBr_3$，这是一种溴与苯反应的催化剂。

$$2Fe+3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

$$Br_2+C_6H_6 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br+HBr$$

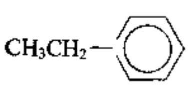
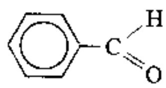
9.91 已知有机化合物在其质谱中奇数值位置上存在质荷比的母体峰，表示它是胺或酰胺。为何胺和酰胺有奇数值的母体峰而醇、烃、醚等没有？

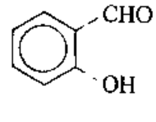
解答 除氢外，组成大多数有机化合物的常见元素的原子量都是偶数，但只有氮的总键级为奇数。因此含奇数个氮原子的化合物很易于有奇数的母体离子质荷比(试着数一数氨基乙烷和二氨基乙烷的氢原子，从而可看出键级的影响)。

9.92 下列化合物中哪些满足如下条件？

(a)质谱中，在 30 处有较大峰　　(b)在 71 处有一较大的质谱峰。

(c)质谱中有母体峰，此母体峰有奇数值的质荷比。

(i) 　(ii) 　(iii) $NH_2CH_2CH_2NH_2$

(iv) $CH_3CH_2NH_2$　(v) $NH_2CH_2CH{=}NCH_2CH_3$　(vi) 

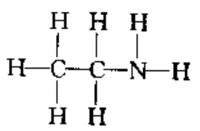
解答 (a) iii，iv 和 v 都有 NH_2CH_2 基

(b) v；$NH_2CH_2CH{=}NCH_2$

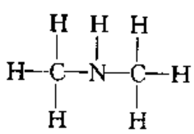
(c) iv (参见题 9.91 的答案)。化合物 iii 和 v 没有奇数值的母体峰，因为它们都有 2 个氮原子。

9.93 写出分子式为 C_2H_7N 的所有异构体的结构简式，指出应用质谱如何区别它们？

解答



15，16，29，30 处有峰



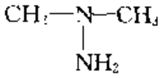
15，30 处有峰

9.94 异构体化合物 CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3 的质谱之间有何较大的差异？

解答 CH_3CH_2OH 质谱在质荷比等于 29 处有一个峰，$CH_3CH_2^+$。而醚的质谱没有这个峰。两质谱在 $m/e=31$ 处都应有一个峰。

9.95 写出分子式为 $C_2H_8N_2$ 的所有可能结构异构体的结构简式，其中哪种在质荷比为 45 处没有峰？

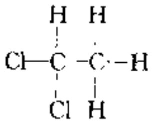
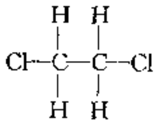
解答 (a) $H_2NCH_2CH_2NH_2$　(b) $CH_3NHCH_2NH_2$　(c) $CH_3NHNHCH_3$

(d) 　(e) $CH_3CH_2NHNH_2$

异构体(a)没有—CH_3，不能在质荷比为 45 处产生一个大峰(比分子量小 15)，表示没有 CH_3。

9.96 用质谱解释如何区分 $C_2H_4Cl_2$ 的异构体。

解答 有两种可能的异构体：

(a) 　(b) 

质谱中，异构体(a)在 15 处有一峰；而异构体(b)在 15 处没有峰。

9.97 在 CH_3Cl 的质谱中有什么峰？

解答 在 15，35，37，50，52 处都应有大峰，第二、三个峰对应于氯的主要同位素：^{35}Cl和^{37}Cl，在自然界中分别以 75.5%和 24.5%的天然丰度存在(在 35.45 处没有峰)。

9.98 如何应用质谱辨别下列每组异构体？解释如何确定每个异构体？

(a) $(CH_3)_2CHCONH_2$ 和 $CH_3CH_2CONHCH_3$　(b) CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3

(c) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 和$(CH_3)_2CHCH_3$(d) $CH_2=ClCH_2CH_3$ 和 $CH_3Cl=CHCH_3$

解答 (a) 第一个化合物的质谱在 29 处没有大的峰，而第二个化合物有。

(b)、(c)和(d) 第一个化合物质谱在 29 处有一个峰，而第二个化合物没有。

9.99 确认在 $HSCH_2CH_2OH$ 的质谱中在质荷比为 46 处有峰。

解答 此峰一定是归属于 SCH_2。

9.100 A 和 B 是同分异构体，分子式为 C_3H_9N。下表列出了它们的质谱中主要的峰，问 A 和 B 各是什么化合物？

化合物 A		化合物 B	
质谱峰	相对丰度	质谱峰	相对丰度
59	100	59	100
58	10	58	5
44	23	44	40
43	30	30	30
16	38	29	30
15	20	15	30

解答 化合物 A 一定有 NH_2 基，因为在 16 处有峰；又因为在 29 处没有峰，故它没有 CH_3CH_2 基。因此，化合物 A 是$(CH_3)_2CHNH_2$。化合物 B 有一个 CH_3CH_2 基(29 处)和一个 CH_3NH 基(30 处)，第二个基肯定不是 CH_2NH_2，否则在 16 处有峰(NH_2)。所以化合物 B 是 $CH_3CH_2NHCH_3$。

9.101 为何碳碳多重键在化学反应中是反应中心，而在质谱中却是相对稳定的？

解答 虽然 π 键电子易于被亲电试剂"进攻"，但这些 π 键电子却能增加原子间所形成键的强度。上述问题涉及的"稳定"指的是"对什么的稳定性"(例如，碳在 500℃时是稳定的，但有 O_2 存在时，在 500℃时却是不稳定的)。

9.102 已知某化合物,碳占54.55%,氢占9.09%,氧占36.36%,它有一个质荷比为88u/e的母体离子,写出该化合物的实验式和分子式。

解

$$(54.55\text{g C})\left(\frac{1\text{mol C}}{12.01\text{g C}}\right)=4.542\text{mol C}$$

$$(9.09\text{g H})\left(\frac{1\text{mol H}}{1.008\text{g H}}\right)=9.02\text{ mol H}$$

$$(36.36\text{g O})\left(\frac{1\text{mol O}}{16.00\text{g O}}\right)=2.272\text{mol O}$$

实验式为C_2H_4O。此实验式的分子量为44g/mol,又从质谱数据知,分子式应为$C_4H_8O_2$。

第10章 化学方程式

10.1 配平化学方程式

10.1 配平后的化学方程式中，某项前没有系数表示什么意思？

解答 没有系数表示系数为1。然而在物种被配平完成前，没有系数可能仅仅意味着方程式两边物种数仍未相等，注意区分这些意思。

10.2 用最小的整数系数配平下列方程式

(a) $FeS_2+O_2 \longrightarrow Fe_2O_3+SO_2$　　(b) $C_7H_6O_2+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O$

解答 (a)配平简单的方程式，没有固定的规则，经常用试错法。从最复杂的分子式开始通常是有利的。Fe_2O_3 中有两种不同元素，且它的总的原子数最多，所以从它开始。我们注意到，氧原子在分子式 O_2 和 SO_2 中成对出现，而在分子式 Fe_2O_3 中不是。如果我们写方程式时，用符号代表整数系数

$$wFeS_2+xO_2 \longrightarrow yFe_2O_3+zSO_2$$

则方程式左边氧原子的总数 $2x$ 是偶数(x 取任何整数)，而右边氧原子的总数为 $3y+2z$，可能是偶数也可能是奇数，取决于 y 是偶数还是奇数。由于要求两边数目相等即 $2x=3y+2z$，所以 y 一定是偶数，用最小的偶数即2试一试，从 $y=2$ 开始配平。

$$wFeS_2+xO_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+zSO_2$$

为使铁原子数相等，w 一定等于4。

$$4FeS_2+xO_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+zSO_2$$

为使S原子数相等，z 一定等于8。

$$4FeS_2+xO_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$$

最后，为使氧原子数相等，$2x=6+16$　即 $x=11$

$$4FeS_2+11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$$

注意：这里最简单物质氧气的系数最后才算出。以上就是通常从最复杂的物质开始的配平方法。

(b)这个方程式中最复杂的物质是 $C_7H_6O_2$，假定它的系数为1，则根据两边的C和H的数目分别相等，能立即写出 CO_2 和 H_2O 的系数：

$$C_7H_6O_2+xO_2 \longrightarrow 7CO_2+3H_2O$$

最后对氧原子配平，因为 x 的调整不影响其他元素的平衡，两边氧原子数目要求 $x=15/2$，所以方程式为：

$$C_7H_6O_2+\frac{15}{2}O_2 \longrightarrow 7CO_2+3H_2O$$

尽管两边已平衡，但要求是整数的系数，所以上述方程式两边系数同乘以2以将分数转为整数。

$$2C_7H_6O_2+15O_2 \longrightarrow 14CO_2+6H_2O$$

10.3 配平下列反应的方程式：

硫化锌＋氧气⟶氧化锌＋二氧化硫

硝酸＋碳酸铜⟶水＋二氧化碳＋硝酸铜

解答

$$2ZnS+3O_2 \longrightarrow 2ZnO+2SO_2$$

$$2HNO_3+CuCO_3 \longrightarrow H_2O+CO_2+Cu(NO_3)_2$$

配平下列方程式。

10.4 $BCl_3+P_4+H_2 \longrightarrow BP+HCl$

解答

$$4BCl_3+P_4+6H_2 \longrightarrow 4BP+12HCl$$

10.5 $C_2H_2Cl_4+Ca(OH)_2 \longrightarrow C_2HCl_3+CaCl_2+H_2O$

解答

$$2C_2H_2Cl_4+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2C_2HCl_3+CaCl_2+2H_2O$$

10.6 $(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$

解答　$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$

10.7 $Zn_3Sb_2 + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + SbH_3$

解答　$Zn_3Sb_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Zn(OH)_2 + 2SbH_3$

10.8 $HClO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow H_3PO_4 + Cl_2O_7$

解答　$12HClO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 4H_3PO_4 + 6Cl_2O_7$

10.9 $C_6H_5Cl + SiCl_4 + Na \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + NaCl$

解答　$4C_6H_5Cl + SiCl_4 + 8Na \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + 8NaCl$

10.10 $Sb_2S_3 + HCl \longrightarrow H_3SbCl_6 + H_2S$

解答　$Sb_2S_3 + 12HCl \longrightarrow 2H_3SbCl_6 + 3H_2S$

10.11 $IBr + NH_3 \longrightarrow NI_3 + NH_4Br$

解答　$3IBr + 4NH_3 \longrightarrow NI_3 + 3NH_4Br$

10.12 $KrF_2 + H_2O \longrightarrow Kr + O_2 + HF$

解答　$2KrF_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Kr + O_2 + 4HF$

10.13 $Na_2CO_3 + C + N_2 \longrightarrow NaCN + CO$

解答　$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \longrightarrow 2NaCN + 3CO$

10.14 $K_4Fe(CN)_6 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO$

解答　$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$

10.15 $Fe(CO)_5 + NaOH \longrightarrow Na_2Fe(CO)_4 + Na_2CO_3 + H_2O$

解答　$Fe(CO)_5 + 4NaOH \longrightarrow Na_2Fe(CO)_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O$

10.16 $H_3PO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + NH_4NO_3 + H_2O$

解答　$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$

10.17 配平下列化学方程式

(a) $NCl_3 + H_2O \longrightarrow NH_3 + HOCl$　　(b) $PCl_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + HCl$

(c) $SbCl_3 + H_2O \longrightarrow Sb(O)Cl + HCl$

解答　(a) $NCl_3 + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + 3HOCl$　　(b) $PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$

(c) $SbCl_3 + H_2O \longrightarrow Sb(O)Cl + 2HCl$

10.18 参考题 10.17 和周期表完成下列方程式并配平。

(a) $AsCl_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_3 +$　　(b) $BiCl_3 + H_2O \longrightarrow$

解答　(a) $AsCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3AsO_3 + 3HCl$　　(b) $BiCl_3 + H_2O \longrightarrow Bi(O)Cl + 2HCl$

$AsCl_3$ 和 $BiCl_3$ 的反应类似于周期表中它们的上一周期同族元素氯化物的反应。

10.19 配平

(a) $H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow NaHSO_4 + H_2O$

(b) $H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

解答　(a) $H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow NaHSO_4 + H_2O$

(b) $H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

10.20 配平

(a) $C_2H_6O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$　　(b) $CoBr_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Co_2(CO_3)_3 + NaBr$

解答　(a) $C_2H_6O + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$　　(b) $2CoBr_3 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Co_2(CO_3)_3 + 6NaBr$

10.2 预测生成物

10.21 下列化合物哪些是酸？哪些是碱？哪些是酸酐？哪些是碱酐？

(a) H_2SO_3　(b) NH_3　(c) LiOH　(d) Li_2O
(e) Cl_2O_3　(f) BaO　(g) CO_2　(h) CrO

解答 (a) 酸 (b) 碱酐 (c) 碱 (d) 碱酐 (e) 酸酐 (f) 碱酐 (g) 酸酐 (h) 碱酐

10.22 把无机化学反应分成四类(第五类是一种更复杂的反应,以后讨论)。

解答 1. 化合反应　如　$2Na+Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$
2. 分解反应　如　$2HgO \longrightarrow 2Hg+O_2$
3. 置换反应　如　$2NaI+Cl_2 \longrightarrow 2NaCl+I_2$
4. 复分解反应　如　$AgNO_3+NaCl \longrightarrow AgCl+NaNO_3$
5. 更复杂反应

10.23 哪一类简单化学反应(参考题 10.22)依赖于两金属或两非金属的相对活性?

解答 置换反应。

10.24 哪一类简单化学反应(如题 10.22 中)依赖于反应物或生成物的溶解度?

解答 复分解反应。

10.25 写出五种其对应化合物几乎完全溶于水的离子或离子团。

解答 乙酸根离子、硝酸根离子、氯酸盐、碱金属离子、铵离子。

10.26 何种金属氯化物不溶于水?

解答 AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2。

10.27 下列化合物,哪些不溶于水?
HCl　NH_3　$NaClO_3$　$BaSO_4$　$AgNO_3$　$PbCl_2$　Cu_2O　$CuSO_4$　$Pb(C_2H_3O_2)_2$
AgBr

解答 $BaSO_4$　$PbCl_2$　Cu_2O　AgBr

10.28 写出三种基本上不溶于冷水的溴化盐。

解答 AgBr, $PbBr_2$, Hg_2Br_2(类似于相应的氯化物)。

10.29 指出下列元素的存在状态是仅非化合态(元素态)、化合态或者既是元素态又是化合态?
(a) 卤素以二原子分子——两个相同原子结合。
(b) 金属元素导电性好。
(c) 自然界中的硫以同位素的混合物存在。
(d) 钠离子常带单位正电荷。
(e) 氮原子能形成共价键。

解答 (a) 非化合态。
(b) 仅非化合态。
(c) 非化合态或化合态。
(d) 仅化合态。
(e) 非化合态或化合态。

完成下列反应方程式并配平。若无反应,则写上"无反应"。标明反应类型,就如同题 10.22 中一样。

10.30 $H_2O_2 \xrightarrow{\text{加热}}$

解答 $2H_2O_2 \xrightarrow{\text{加热}} 2H_2O+O_2$　分解反应

10.31 $H_2+O_2 \xrightarrow{\text{加热}}$

解答 $2H_2+O_2 \xrightarrow{\text{加热}} 2H_2O$　化合反应

10.32 钠+氯

解答　$2Na+Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$　化合反应

10.33　$FeCl_2+AgNO_3 \longrightarrow$

解答　$FeCl_2+2AgNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_2+2AgCl$　复分解反应

10.34　$C_2H_6O+O_2 \longrightarrow$

解答　$C_2H_6O+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+3H_2O$　（燃烧反应）

10.35　$Cu+Fe(NO_3)_2 \longrightarrow$

解答　$Cu+Fe(NO_3)_2 \longrightarrow$　无反应

10.36　$Fe_2(SO_4)_3+BaCl_2 \longrightarrow$

解答　$Fe_2(SO_4)_3+3BaCl_2 \longrightarrow 2FeCl_3+3BaSO_4$　复分解反应

10.37　$CaCO_3+HCl \longrightarrow$

解答　$CaCO_3+2HCl \longrightarrow CaCl_2+H_2O+CO_2$　复分解反应又伴随分解反应

10.38　H_2SO_4+NaOH(过量)$\longrightarrow$

解答　$H_2SO_4+2NaOH$(过量)$\longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$　复分解反应

10.39　H_2SO_4+NaOH(限量)

解答　H_2SO_4+NaOH(限量)$\longrightarrow NaHSO_4+H_2O$　复分解反应

10.40　$Ba(OH)_2+HCl$

解答　$Ba(OH)_2+2HCl \longrightarrow BaCl_2+2H_2O$　复分解反应

10.41　$Na+H_2O$

解答　$2Na+2H_2O \longrightarrow 2NaOH+H_2$　置换反应

10.42　$CaO+CO_2 \longrightarrow$

解答　$CaO+CO_2 \longrightarrow CaCO_3$　化合反应

10.43　$BaSO_4+CuCl_2 \longrightarrow$

解答　$BaSO_4+CuCl_2 \longrightarrow$　无反应

10.44　$H_2O \xrightarrow[NaCl]{电解}$

解答　$2H_2O \xrightarrow[NaCl]{电解} 2H_2+O_2$　分解反应

10.45　$Zn+H_2SO_4 \longrightarrow$

解答　$Zn+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2$　置换反应

10.46　$C+O_2$(过量)$\longrightarrow$

解答　$C+O_2$(过量)$\longrightarrow CO_2$　化合反应

10.47　$C+O_2$(限量)$\longrightarrow$

解答　$2C+O_2$(限量)$\longrightarrow 2CO$　化合反应

10.48　$Fe+Cl_2 \longrightarrow$

解答　$2Fe+3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$　化合反应

10.49　$Fe+HCl \longrightarrow$

解答　$Fe+2HCl \longrightarrow FeCl_2+H_2$　置换反应

完成下列反应方程式并配平。若无反应，则写上“无反应”。

10.50　$Zn+FeCl_2 \longrightarrow$

解答　$Zn+FeCl_2 \longrightarrow ZnCl_2+Fe$

10.51　$F_2+NaCl \longrightarrow$

解答　$F_2+2NaCl \longrightarrow 2NaF+Cl_2$

10.52　$NaCl+AgNO_3 \longrightarrow$

解答　$NaCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+NaNO_3$

10.53　$AgCl+NaNO_3 \longrightarrow$

解答　$AgCl+NaNO_3 \longrightarrow$　无反应

10.54　H_3PO_4+NaOH(限量)$\longrightarrow$

解答　H_3PO_4+NaOH(限量)$\longrightarrow NaH_2PO_4+H_2O$

10.55　$KHSO_4+KOH \longrightarrow$

解答　$KHSO_4+KOH \longrightarrow K_2SO_4+H_2O$

10.56　$SO_2+H_2O \longrightarrow$

解答　$SO_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_3$

10.57　$P_2O_5+H_2O \longrightarrow$

解答　$P_2O_5+3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$

10.58　$BaO+H_2O \longrightarrow$

解答　$BaO+H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2$

10.59　$ZnO+H_2O \longrightarrow$

解答　$ZnO+H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2$

10.60　$CrO+SO_2 \longrightarrow$

解答　$CrO+SO_2 \longrightarrow CrSO_3$

10.61　$K+Cl_2 \longrightarrow$

解答　$2K+Cl_2 \longrightarrow 2KCl$

10.62　$AgNO_3+Cu \longrightarrow$

解答　$2AgNO_3+Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2+2Ag$

10.63　$NaI+Cl_2 \longrightarrow$

解答　$2NaI+Cl_2 \longrightarrow 2NaCl+I_2$

10.64　$HgO \xrightarrow{\text{加热}}$

解答　$2HgO \xrightarrow{\text{加热}} 2Hg+O_2$

10.65　$AgNO_3+CuCl_2 \longrightarrow$

解答　$2AgNO_3+CuCl_2 \longrightarrow 2AgCl+Cu(NO_3)_2$

10.66　$HCl+NaOH \longrightarrow$

解答　$HCl+NaOH \longrightarrow NaCl+H_2O$

10.67　$HCl+Ba(OH)_2 \longrightarrow$

解答　$2HCl+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCl_2+2H_2O$

10.68　$Zn+HCl \longrightarrow$

解答　$Zn+2HCl \longrightarrow H_2+ZnCl_2$

10.69　$CaCO_3 \xrightarrow{\text{加热}}$

解答　$CaCO_3 \xrightarrow{\text{加热}} CaO+CO_2$

10.70　$KClO_3 \xrightarrow{\text{加热}}$

解答　$2KClO_3 \xrightarrow{\text{加热}} 2KCl+3O_2$

10.71 $H_2O+Cl_2O_7 \longrightarrow$

解析 $H_2O+Cl_2O_7 \longrightarrow 2HClO_4$

10.72 $Ba(OH)_2+H_2SO_4 \longrightarrow$

解析 $Ba(OH)_2+H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4+2H_2O$

10.73 $BaCl_2+K_2SO_4 \longrightarrow$

解析 $BaCl_2+K_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4+2KCl$

10.74 H_2SO_4(过量)$+Zn(OH)_2 \longrightarrow$

解析 $H_2SO_4+Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnSO_4+2H_2O$

10.75 $Cl_2+NaI \longrightarrow$

解析 $Cl_2+2NaI \longrightarrow 2NaCl+I_2$

10.76 $Cl_2+Al \longrightarrow$

解析 $3Cl_2+2Al \longrightarrow 2AlCl_3$

10.77 $CO+O_2 \longrightarrow$

解析 $2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2$

10.78 $H_2+P \longrightarrow$

解析 $3H_2+2P \longrightarrow 2PH_3$

10.79 $C+Cl_2 \longrightarrow$

解析 $C+2Cl_2 \longrightarrow CCl_4$

10.80 $C_6H_{12}O_6+O_2$(过量)$\longrightarrow$

解析 $C_6H_{12}O_6+6O_2 \longrightarrow 6CO_2+6H_2O$

10.81 CH_4+O_2(限量)$\longrightarrow$

解析 $2CH_4+3O_2$(限量)$\longrightarrow 2CO+4H_2O$

10.82 $Fe+Cu(NO_3)_2 \longrightarrow$

解析 $Fe+Cu(NO_3)_2 \longrightarrow Fe(NO_3)_2+Cu$

10.83 $HCl+Cu \longrightarrow$

解析 $HCl+Cu \longrightarrow$ 无反应

10.84 $HCl+K_2CO_3 \longrightarrow$

解析 $2HCl+K_2CO_3 \longrightarrow H_2O+CO_2+2KCl$

10.85 $H_2SO_4+MgO \longrightarrow$

解析 $H_2SO_4+MgO \longrightarrow MgSO_4+H_2O$

10.86 $NH_3+CO_2+H_2O \longrightarrow$

解析 $2NH_3+CO_2+H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$

10.87 $C_6H_6+O_2$(过量)$\longrightarrow$

解析 $2C_6H_6+15O_2$(过量)$\longrightarrow 12CO_2+6H_2O$

10.88 $NH_3+HCl \longrightarrow$

解析 $NH_3+HCl \longrightarrow NH_4Cl$

10.89 $NaHCO_3+HCl \longrightarrow$

解析 $NaHCO_3+HCl \longrightarrow NaCl+H_2O+CO_2$

10.90 $Na_2CO_3+HCl \longrightarrow$

解析 $Na_2CO_3+2HCl \longrightarrow 2NaCl+H_2O+CO_2$

10.91 $H_2CO_3 \longrightarrow$

解答 $H_2CO_3 \longrightarrow H_2O+CO_2$

10.92 完成下列反应方程式并配平。

(a) $CaO+H_2O \longrightarrow$ (b) $SO_2+H_2O \longrightarrow$ (c) $Mg(s)+N_2(g) \longrightarrow$

(d) $Cu+HCl(aq) \longrightarrow$ (e) $Zn+H_2SO_4(aq) \longrightarrow$ (f) $Pb+CuSO_4(aq) \longrightarrow$

解答 (a) $CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$ (b) $SO_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_3$

(c) $3Mg+N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$ (d) 无反应

(e) $Zn+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2$ (f) $Pb+CuSO_4 \longrightarrow PbSO_4+Cu$

10.93 完成下列反应方程式并配平。

(a) $H_2O_2 \longrightarrow$ (b) $C+H_2O \xrightarrow{600℃}$

(c) $O_2 \xrightarrow{uv光}$ (d) $Al+NaOH \longrightarrow$

解答 (a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2$ (b) $C+H_2O \longrightarrow CO+H_2$

(c) $3O_2 \longrightarrow 2O_3$(臭氧) (d) $6H_2O+2Al+2NaOH \longrightarrow 2NaAl(OH)_4+3H_2$

(Al是两性的，很活泼，因此它能从碱溶液中置换氢)。

10.94 预测反应产物：$NH_4Cl+NaOH \longrightarrow$

解答 $NH_4Cl+NaOH \longrightarrow NaCl+NH_3+H_2O$

(由离子反应物生成未电离的产物；产物之一不稳定，分解为 NH_3 和 H_2O)

10.95 预测反应产物：$NaC_2H_3O_2+HCl \longrightarrow$

解答 $NaC_2H_3O_2+HCl \longrightarrow NaCl+HC_2H_3O_2$

(由离子反应物生成未电离的产物)

10.96 完成下列方程式并配平。

(a) $Li+O_2 \longrightarrow$ (b) $Mg+HCl(aq) \longrightarrow$ (c) $C_6H_6+O_2$(过量)$\longrightarrow$

(d) $HCl(aq)+H_2SO_4(aq) \longrightarrow$ (e) $K+H_2O \longrightarrow$

解答 (a) $4Li+O_2 \longrightarrow 2Li_2O$ (b) $Mg+2HCl \longrightarrow MgCl_2+H_2$

(c) $2C_6H_6+15O_2 \longrightarrow 12CO_2+6H_2O$ 或 $C_6H_6+7\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 6CO_2+3H_2O$

(d) 无反应 (e) $2K+2H_2O \longrightarrow 2KOH+H_2$

10.97 钙与水反应生成什么？

解答 $Ca+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+H_2$

10.98 完成下列反应并配平。

(a) $HClO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow$ (b) $Mg+HBr \longrightarrow$ (c) $F_2+KI \longrightarrow$

解答 (a) $2HClO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(ClO_2)_2+2H_2O$

(b) $Mg+2HBr \longrightarrow MgBr_2+H_2$

(c) $F_2+2KI \longrightarrow 2KF+I_2$

10.99 完成下列反应并配平。

(a) $Zn(ClO_3)_2(aq)+NaOH(aq) \longrightarrow$ (b) $La(OH)_3+HClO_3 \longrightarrow$

(c) $C_2H_6O+O_2$(过量)$\longrightarrow$

解答 (a) $Zn(ClO_3)_2+2NaOH \longrightarrow Zn(OH)_2+2NaClO_2$

(b) $La(OH)_3+3HClO_3 \longrightarrow La(ClO_3)_3+3H_2O$

(c) $C_2H_6O+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+3H_2O$

10.100 预测下列反应产物并配平。

(a) $Na+Cl_2 \longrightarrow$ (b) $BaCl_2+AgNO_3 \longrightarrow$

(c) $Zn+CuCl_2 \longrightarrow$ (d) $C_2H_5OH+O_2$(过量)$\longrightarrow$

解答 (a) $2Na+Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$ (b) $BaCl_2+2AgNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2+2AgCl$

(c) $Zn+CuCl_2 \longrightarrow Cu+ZnCl_2$　　　　(d) $C_2H_5OH+3O_2$(过量)$\longrightarrow 3H_2O+2CO_2$

10.101　完成下列反应并配平。

(a) $Mg+Cu(NO_3)_2 \longrightarrow$　　　　(b) $HBrO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow$

解答　(a) $Mg+Cu(NO_3)_2 \longrightarrow Mg(NO_3)_2+Cu$

(b) $2HBrO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(BrO_3)_2+2H_2O$

10.102　完成下列反应并配平。

(a) $Mg+FeCl_3 \longrightarrow$　　　　(b) $HClO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow$

(c) $C_6H_{12}O_2+O_2$(过量)$\longrightarrow$　　　　(d) $Al+Br_2 \longrightarrow$

解答　(a) $3Mg+2FeCl_3 \longrightarrow 3MgCl_2+2Fe$　(b) $2HClO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(ClO_3)_2+2H_2O$

(c) $C_6H_{12}O_2+8O_2$(过量)$\longrightarrow 6CO_2+6H_2O$　　　　(d) $2Al+3Br_2 \longrightarrow 2AlBr_3$

10.3　净离子方程式

10.103　为得到净离子方程式，对应的完整方程式中的哪些要消掉？

解答　只有方程式的两边都一样的溶液中的离子在净离子方程式中可两边删除。如果某离子发生改变，如一部分变成固体或共价化合物，则这个离子不能消除。

对下列方程式，写出：(a)离子方程式；(b)净离子方程式。

10.104　$K_2SO_4(aq)+BaCl_2(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)+2KCl(aq)$

解答　(a) $2K^++SO_4^{2-}+Ba^{2+}+2Cl^- \longrightarrow BaSO_4+2K^++2Cl^-$　(b) $SO_4^{2-}+Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4$

10.105　$2HNO_3(aq)+Ca(HCO_3)_2(aq) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(aq)+2H_2O+2CO_2(g)$

解答　(a) $2H^++2NO_3^-+Ca^{2+}+2HCO_3^- \longrightarrow Ca^{2+}+2NO_3^-+2H_2O+2CO_2$

(b) $H^++HCO_3^- \longrightarrow CO_2+H_2O$

10.106　基础教材上常告诉读者，不仅所有钠盐和钾盐溶于水，而且所有硝酸盐、乙酸盐、氯酸盐都溶于水。应用溶解度表，如《物理化学手册》(CRC 出版社，Boca Raton，Florida)列出的，找出至少一个反例。它是一常用化学物品吗？

解答　有一些罕见化合物如原硅酸铝钠和焦锑酸钠都不溶于水。

10.107　硝酸铜水溶液与碘化钾反应生成碘化铜(沉淀)、硝酸钾和碘。写出此反应并配平净离子方程式。

解答

$$2Cu^{2+}+4I^- \longrightarrow 2CuI+I_2$$

10.108　写出下列每组电解质混合后反应的净离子方程式。

(a) $AgClO_3(aq)$和 $Na_2S(aq)$　　(b) $(NH_4)_3PO_4(aq)$和 $HgSO_4(aq)$

解答　(a) Ag_2S 不溶于水而 $NaClO_3$ 溶于水。

$$2Ag^+ + \cancel{2ClO_3^-} + \cancel{2Na^+} + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S(s) + \cancel{2Na^+} + \cancel{2ClO_3^-}$$

净离子方程式：

$$2Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S(s)$$

(b) $Hg_3(PO_4)_2$ 不溶于水而$(NH_4)_2SO_4$ 溶于水

$$\cancel{6NH_4^+} + 2PO_4^{3-} + 3Hg^{2+} + \cancel{3SO_4^{2-}} \longrightarrow \cancel{6NH_4^+} + \cancel{3SO_4^{2-}} + Hg_3(PO_4)_2(s)$$

净离子方程式：

$$3Hg^{2+} + 2PO_4^{3-} \longrightarrow Hg_3(PO_4)_2(s)$$

为了确定某特定净离子方程式确实发生，就必须做实验，或理论预测离子性质。

10.109　假定无化学反应发生，如果每组每个化合物各 1g 的混合物样品放入到 100mL 的水中摇动，则下列各组混合物哪组可完全溶于水？

(a) NaCl，AgCl 和 $PbCl_2$　　(b) $Ba(ClO_3)_2$，NaCl 和 KNO_3

(c) $Ba(ClO_3)_2$，$BaCO_3$和 $BaCl_2$

解答　(b) [因为在(a)混合物中，AgCl 和 $PbCl_2$ 不溶于水；在(c)混合物中 $BaCO_3$ 不溶于水]。

10.110　暂时硬水能通过煮沸被软化(而永久硬水不能)，为什么？

解答 $Ca(HCO_3)_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O$

10.111 分别写出下列反应的净离子方程式

(a) $Na_2CO_3(aq) + Ca(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 2NaNO_3(aq) + CaCO_3(s)$

(b) $NaOH(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$

(c) 硝酸溶液中的 H^+ 35.0mmol 与 NaOH 反应，问需要多少毫摩尔 NaOH?

解答 (a) $CO_3^{2-} + Ca^{2+} \longrightarrow CaCO_3$ (b) $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

(c) 因为由(b)知 H^+ 与 OH^- 以 1∶1 的摩尔比反应，且 1mol NaOH 提供 1mol OH^-，所以需要 35.0mmol NaOH[在稀溶液计算中，毫摩尔(0.001mol)是非常有用的单位]。

10.112 写出并配平下列方程式的净离子方程式。

(a) $La_2(CO_3)_3(s) + HCl \longrightarrow LaCl_3 + CO_2 + H_2O$

(b) $5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \longrightarrow 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$(都是水溶性的)

解答 (a) $La_2(CO_3)_3 + 6H^+ \longrightarrow 2La^{3+} + 3CO_2 + 3H_2O$

(b) $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

10.113 写出并配平下列(未配平的)方程式的净离子方程式。

(a) $Ba(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + HNO_3(aq)$

(b) $HClO_3 + Fe(OH)_2(s) \longrightarrow Fe(ClO_3)_2 + H_2O$

解答 (a) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$ (b) $2H^+ + Fe(OH)_2(s) \longrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$

写出下列反应的净离子方程式。

10.114 $Fe_2(SO_4)_3(aq) + Fe(s) \longrightarrow 3FeSO_4(aq)$

解答 $2Fe^{3+} + Fe \longrightarrow 3Fe^{2+}$

10.115 $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$

解答 $Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl$

10.116 $HCl + NaHCO_3 \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$

解答 $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + H_2O$

10.117 $H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$

解答 $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4$

10.118 $NaOH + NH_4Cl \longrightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

解答 $OH^- + NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H_2O$

10.119 $HC_2H_3O_2 + NaOH \longrightarrow NaC_2H_3O_2 + H_2O$

解答 $HC_2H_3O_2 + OH^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$

10.120 $Ba(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

解答 $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

10.121 $Fe + 2FeCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2$

解答 $Fe + 2Fe^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+}$

10.122 $Cu(OH)_2 + 2HClO_3 \longrightarrow Cu(ClO_3)_2 + 2H_2O$

解答 $Cu(OH)_2(s) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$

10.123 $H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$

解答 $H_3PO_4 + 2OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$

10.124 $CuCl_2 + H_2S \longrightarrow CuS + 2HCl$

解答 $Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow CuS + 2H^+$

10.125 $ZnS + 2HCl \longrightarrow H_2S + ZnCl_2$

解答　$ZnS+2H^- \longrightarrow H_2S+Zn^{2+}$

10.126 $AlCl_3+4NaOH \longrightarrow NaAl(OH)_4+3NaCl$

解答　$Al^{3+}+4OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$

10.127 $CaCO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$

解答　$CaCO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^-$

10.128 $NaHCO_3+NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$

解答　$HCO_3^-+OH^- \longrightarrow CO_3^{2-}+H_2O$

10.129 $2AgNO_3+H_2S \longrightarrow Ag_2S+2HNO_3$

解答　$2Ag^++H_2S \longrightarrow Ag_2S+2H^+$

(浓硝酸能氧化 S^{2-}，但很稀的 HNO_3 不能)。

10.130 $Zn+2HCl \longrightarrow ZnCl_2+H_2$

解答　$Zn+2H^+ \longrightarrow Zn^{2+}+H_2$

10.131 $Zn+CuCl_2 \longrightarrow ZnCl_2+Cu$

解答　$Zn+Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+}+Cu$

10.132 $Zn+HgCl_2 \longrightarrow ZnCl_2+Hg$

解答　$Zn+Hg^{2+} \longrightarrow Zn^{2+}+Hg$

10.133 $HClO_3+NaOH \longrightarrow NaClO_3+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.134 $HCl+NaOH \longrightarrow NaCl+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.135 $HClO_4+NaOH \longrightarrow NaClO_4+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.136 $HBrO_3+NaOH \longrightarrow NaBrO_3+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.137 $HClO_3+KOH \longrightarrow KClO_3+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.138 $HClO_3+LiOH \longrightarrow LiClO_3+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.139 $HClO_3+RbOH \longrightarrow RbClO_3+H_2O$

解答　$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$

10.140 $16HCl+2KMnO_4 \longrightarrow 2MnCl_2+8H_2O+5Cl_2+2KCl$

解答　$10Cl^-+16H^++2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+}+8H_2O+5Cl_2$

10.141 $2FeCl_2+2HCl+H_2O_2 \longrightarrow 2FeCl_3+2H_2O$

解答　$2Fe^{2+}+2H^++H_2O_2 \longrightarrow 2Fe^{3+}+2H_2O$

10.142 $Cu+4HNO_3 \longrightarrow 2NO_2+2H_2O+Cu(NO_3)_2$

解答　$Cu+4H^-+2NO_3^- \longrightarrow 2NO_2+2H_2O+Cu^{2+}$

10.143 $3Cu+8HNO_3 \longrightarrow 2NO+4H_2O+3Cu(NO_3)_2$

解答　$3Cu+8H^++2NO_3^- \longrightarrow 2NO+4H_2O+3Cu^{2+}$

10.144 $5Na_2C_2O_4+2KMnO_4+8H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2+2MnSO_4+8H_2O+K_2SO_4+5Na_2SO_4$

解答　$5C_2O_4^{2-}+16H^++2MnO_4^- \longrightarrow 10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$

10.145 $CdS+I_2 \longrightarrow CdI_2+S$

解答 $CdS+I_2 \longrightarrow Cd^{2+}+2I^-+S$

10.146 $2MnO+5PbO_2+10HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4+5Pb(NO_3)_2+4H_2O$

解答 $2MnO+5PbO_2+8H^+ \longrightarrow 2MnO_4^-+5Pb^{2+}+4H_2O$

10.147 $3Na_2HAsO_3+NaBrO_3+6HCl \longrightarrow NaBr+3H_3AsO_4+6NaCl$

解答 $3HAsO_3^{2-}+BrO_3^-+6H^+ \longrightarrow Br^-+3H_3AsO_4$

10.148 $5U(SO_4)_2+2H_2O+2KMnO_4 \longrightarrow 2MnSO_4+5UO_2SO_4+2H_2SO_4+K_2SO_4$

解答 $5U^{4+}+2H_2O+2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+}+5UO_2^{2+}+4H^+$

10.149 $I_2+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$

解答 $I_2+2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-}+2I^-$

10.150 $4KI+4HCl+Ca(OCl)_2 \longrightarrow CaCl_2+2H_2O+2I_2+4KCl$

解答 $2I^-+2H^++OCl^- \longrightarrow Cl^-+H_2O+I_2$

10.151 $2NaOCl+2NaOH+Bi_2O_3 \longrightarrow 2NaBiO_3+H_2O+2NaCl$

解答 $2OCl^-+2OH^-+Bi_2O_3 \longrightarrow 2BiO_3^-+H_2O+2Cl^-$

10.152 $10KOH+6K_3Fe(CN)_6+Cr_2O_3 \longrightarrow 6K_4Fe(CN)_6+2K_2CrO_4+5H_2O$

解答 $10OH^-+6Fe(CN)_6^{3-}+Cr_2O_3 \longrightarrow 6Fe(CN)_6^{4-}+2CrO_4^{2-}+5H_2O$

10.153 $(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O+MnSO_4 \longrightarrow MnO_2+2H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$

解答 $S_2O_8^{2-}+2H_2O+Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2+4H^++2SO_4^{2-}$

10.154 $14HCl+K_2Cr_2O_7+3SnCl_2 \longrightarrow 2CrCl_3+3SnCl_4+7H_2O+2KCl$

解答 $14H^++Cr_2O_7^{2-}+3Sn^{2+}+12Cl^- \longrightarrow 2Cr^{3+}+3SnCl_4+7H_2O$

10.155 $2NaOH+2CoCl_2+2H_2O+Na_2O_3(s) \longrightarrow 2Co(OH)_3+4NaCl$

解答 $2OH^-+2Co^{2+}+2H_2O+Na_2O_2(s) \longrightarrow 2Co(OH)_3+2Na^+$

10.156 $H_2O+7KCN+2Cu(NH_3)_4Cl_2 \longrightarrow 2K_2Cu(CN)_3+6NH_3+KCNO+2NH_4Cl+2KCl$

解答 $H_2O+7CN^-+2Cu(NH_3)_4^{2+} \longrightarrow 2Cu(CN)_3^{2-}+6NH_3+CNO^-+2NH_4^+$

10.157 $4Ag+8KCN+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4KAg(CN_2)+4KOH$

解答 $4Ag+8CN^-+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4Ag(CN)_2^-+4OH^-$

10.158 $4HCl+3WO_3+SnCl_2 \longrightarrow H_2SnCl_6+W_3O_2+H_2O$

解答 $2H^++3WO_3+6Cl^-+Sn^{2+} \longrightarrow SnCl_6^{2-}+W_3O_8+H_2O$

10.159 $2HCl+7KNO_2+CoCl_2 \longrightarrow K_3Co(NO_2)_6+NO+H_2O+4KCl$

解答 $2H^++7NO_2^-+Co^{2+} \longrightarrow Co(NO_2)_6^{3-}+NO+H_2O$

10.160 $2HCl+FeCl_2+V(OH)_4Cl \longrightarrow VOCl_2+3H_2O+FeCl_3$

解答 $2H^++Fe^{2+}+V(OH)_4^+ \longrightarrow VO^{2+}+3H_2O+Fe^{3+}$

10.161 $2HI+2HNO_3 \longrightarrow 2NO+2H_2O+I_2$

解答 $2I^-+4H^++2NO_3^- \longrightarrow 2NO+2H_2O+I_2$

10.162 $4Au+16KCN+6H_2O+3O_2 \longrightarrow 4KAu(CN)_4+12KOH$

解答 $4Au+16CN^-+6H_2O+3O_2 \longrightarrow 4Au(CN)_4^-+12OH^-$

10.163 $4KOH+4KMnO_4 \longrightarrow 4K_2MnO_4+O_2+2H_2O$

解答 $4OH^-+4MnO_4^- \longrightarrow 4MnO_4^{2-}+O_2+2H_2O$

10.164 在题 10.117 中，$BaSO_4$ 作为一个整体写在方程式中，$BaSO_4$ 是离子化合物吗？

解答 是的，$BaSO_4$ 是离子化合物。它之所以以完整化合物的形式写在方程式中是因为它在溶

液中不以离子存在，但在固相中以离子存在。

写出下列净离子方程式对应的一个或多个完整方程式。

10.165 $NH_3+H^+ \longrightarrow NH_4^+$

解答 $NH_3+HCl \longrightarrow NH_4Cl$ 或 $NH_3+HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3$ 或 $2NH_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$

或氨与任何别的强酸反应都生成铵盐。

10.166 $Co^{2+}+S^{2-} \longrightarrow CoS$

解答

$$CoCl_2+K_2S \longrightarrow CoS+2KCl$$

或

$$Co(ClO_3)_2+BaS \longrightarrow CoS+Ba(ClO_3)_2$$

或

$$CoSO_4+(NH_4)_2S \longrightarrow CoS+(NH_4)_2SO_4$$

或任何别的可溶性的二价钴盐与任何可溶性硫化物反应。

10.167 $CO_2+2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-}+H_2O$

解答

$$CO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

或 CO_2 与任何可溶性氢氧化物反应生成相应可溶性碳酸盐，但下面的除外：

$$CO_2+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3(s)+H_2O$$

10.168 $CO_2+OH^- \longrightarrow HCO_3^-$

解答 $CO_2+NaOH \longrightarrow NaHCO_3$ 或 $2CO_2+Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(HCO_3)_2$

但下面的除外：

$$2CO_2+Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg(HCO_3)_2$$

因为 $Mg(OH)_2$ 是固体。

写出下列的净离子方程式。

10.169 $NaC_2H_3O_2+HCl \longrightarrow HC_2H_3O_2+NaCl$

解答

$$C_2H_3O_2^-+H^+ \longrightarrow HC_2H_3O_2$$

10.170 $NH_4Cl+NaOH \longrightarrow NaCl+NH_3+H_2O$

解答

$$NH_4^++OH^- \longrightarrow NH_3+H_2O$$

10.171 (a) $Mg+HCl(aq) \longrightarrow$ (b) $Fe(OH)_3(s)+HNO_3(aq) \longrightarrow$

解答 (a) $Mg+2H^+ \longrightarrow Mg^{2+}+H_2$ (b) $Fe(OH)_3+3H^+ \longrightarrow Fe^{3+}+3H_2O$

10.172 (a) $CaCO_3(s)+HCl(aq) \longrightarrow CO_2(g)+H_2O+CaCl_2(aq)$

(b) $Pb(NO_3)_2(aq)+NaI(aq) \longrightarrow$ [PbI_2(Ⅱ)在水中是不溶的。]

解答 (a) $CaCO_3+2H^+ \longrightarrow CO_2+H_2O+Ca^{2+}$ (b) $Pb^{2+}+2I^- \longrightarrow PbI_2(s)$

10.173 写出下列每个净离子方程式对应的一个或二个全方程式。

(a) $5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$ (b) $2I^-+Cl_2 \longrightarrow 2Cl^-+I_2$

解答 (a) $10FeSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3+2MnSO_4+8H_2O+K_2SO_4$

(b) $2KI+Cl_2 \longrightarrow 2KCl+I_2$

第11章 化学计量学

11.1 化学反应中的量

11.1 根据下面的反应,计算生成 2.50mol $Cu(NH_3)_4SO_4$ 所需 NH_3 的物质的量。

解答

$$CuSO_4+4NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4SO_4$$

$$(2.50\ mol\ Cu(NH_3)_4SO_4)\left(\frac{4\ mol\ NH_3}{1mol\ Cu(NH_3)_4SO_4}\right)=10.0\ mol\ NH_3$$

11.2 根据下面的反应,计算生成 1.50mol CO_2 所需 $Ca(HCO_3)_2$ 的物质的量。

解答

$$Ca(HCO_3)_2+2HCl \longrightarrow CaCl_2+2CO_2+2H_2O$$

$$(1.50\ mol\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ Ca(HCO_3)_2}{2mol\ CO_2}\right)=0.750\ mol\ Ca(HCO_3)_2$$

11.3 过量 CO_2 鼓泡通过 0.205mol $Ba(OH)_2$ 溶液,计算产生的 $BaCO_3$ 的质量。

解答

$$Ba(OH)_2+CO_2 \longrightarrow BaCO_3+H_2O$$

$$(0.205\ mol\ Ba(OH)_2)\left(\frac{1\ mol\ BaCO_3}{1\ mol\ Ba(OH)_2}\right)\left(\frac{197.4\ g\ BaCO_3}{1\ mol\ BaCO_3}\right)=40.5\ g$$

11.4 电炉中制磷的方程式如下:

$$2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_2+10C \longrightarrow 6CaSiO_3+10CO+P_4$$

求:(a)每摩尔 $Ca_3(PO_4)_2$ 能生成磷的物质的量?

(b)每摩尔 $Ca_3(PO_4)_2$ 能生成磷多少克?

(c)每克 $Ca_3(PO_4)_2$ 能生成磷多少克?

(d)每磅 $Ca_3(PO_4)_2$ 能生成磷多少磅?

(e)每吨 $Ca_3(PO_4)_2$ 能生成磷多少吨?

(f)每摩尔 $Ca_3(PO_4)_2$ 需用 SiO_2 和 C 各多少摩尔?

解答 (a)由方程式知生成 1mol P_4 需要 2mol $Ca_3(PO_4)_2$,也就是说,生成 1/2mol P_4 需要 1mol $Ca_3(PO_4)_2$

(b)P_4 的分子量是 124,因而 1/2mol P_4=1/2×124=62g P_4

(c)1mol $Ca_3(PO_4)_2$(310g)生成 1/2mol P_4(62g),因而 1.0g $Ca_3(PO_4)_2$ 产生

$$\frac{1.0g\ Ca_3(PO_4)_2}{[310g\ Ca_3(PO_4)_2]/(62g\ P_4)}=0.20g\ P_4$$

(d)0.20 lb

(e)0.20 t

(f)由方程式知,1.0mol $Ca_3(PO_4)_2$ 需要 3mol SiO_2 和 5mol C。

11.5 工业中用 Na_2CO_3 和熟石灰 $Ca(OH)_2$ 反应制苛性苏打 NaOH。1000g Na_2CO_3 与 $Ca(OH)_2$反应能生产 NaOH 多少克?

解答 首先写出此反应的方程式并配平。

$$\underset{(1\ mol=106.0\ g)}{Na_2CO_3} + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{(2\ mol=2(40.0\ g)=80.0\ g)}{2NaOH} + CaCO_3$$

质量比 106.0/80.0 是解决此问题所必须用的数据,这里我们将用四种方法(四种方法等价)处理这种算术问题。

• 第一种方法

106.0g Na_2CO_3生成 80.0g NaOH,因此 1g Na_2CO_3 生成 80.0/106.0g NaOH。所以 1000g Na_2CO_3 生成 1000×80.0/106.0=755gNaOH

• 摩尔方法

用符号 n(X)表示分子式为 X 的物质的物质的量,用 m(X)表示物质 X 的质量。对 1000g Na_2CO_3:

$$n(Na_2CO_3)=1000g/(106.0g/mol)=9.433mol\ Na_2CO_3$$

由配平后的方程式中系数知：$n(NaOH)=2n(Na_2CO_3)=2\times9.433=18.87mol\ NaOH$

$$m(NaOH)=(18.87mol\ NaOH)(40.0g\ NaOH/mol\ NaOH)=755g\ NaOH$$

- 比例方法

令 $x=1000g\ Na_2CO_3$ 生成的 NaOH 的克数，已知 $106.0g\ Na_2CO_3$ 生成 80.0g NaOH，由于成比例，因而：

$$\frac{106.0\ g\ Na_2CO_3}{80.0\ g\ NaOH}=\frac{1000\ g\ Na_2CO_3}{x}\quad x=(1000\ g\ Na_2CO_3)\left(\frac{80.0\ g\ NaOH}{106.0\ g\ Na_2CO_3}\right)=755\ g\ NaOH$$

注意：很明显 1000 lb Na_2CO_3 生成 755 lb NaOH，1000t Na_2CO_3 生成 755t NaOH。

- 因子-标注方法

如前一个方法 $x=1000g\ Na_2CO_3$ 生成的 NaOH 质量，将此等式右边连续乘以转化因子直至得到所要的 NaOH 克数。

$$x=(1000\ g\ Na_2CO_3)\left(\frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{106.0\ g\ Na_2CO_3}\right)\left(\frac{2\ mol\ NaOH}{1\ mol\ Na_2CO_3}\right)\left(\frac{40.0\ g\ NaOH}{1\ mol\ NaOH}\right)=755\ g\ NaOH$$

11.6 蔗糖与氧气的反应方程式是

$$C_{12}H_{22}O_{11}+12O_2\longrightarrow12CO_2+11H_2O$$

问每克蔗糖产生 CO_2 多少克？1.00g 蔗糖需要多少摩尔氧气与之反应？

解答 由方程式知，1mol 蔗糖产生 12mol CO_2，所以 1g 蔗糖相当于

$$(1.00g\ 蔗糖)/(342g\ 蔗糖/mol)=0.00292mol\ 蔗糖$$

$$(0.00292mol\ 蔗糖)(12molCO_2/1mol\ 蔗糖)=0.0350mol\ CO_2$$

$$(0.0350\ mol\ CO_2)\left(\frac{44.0\ g\ CO_2}{mol\ CO_2}\right)=1.54\ g\ CO_2$$

由配平后的化学方程式知，1mol CO_2 需 1mol O_2，所以此题需 0.0350mol O_2。

11.7 $CaCl_2$ 与过量 $AgNO_3$ 反应生成 14.3gAgCl，需 $CaCl_2$ 多少克？已知另一产物是 $Ca(NO_3)_2$。

解答

$$CaCl_2+2AgNO_3\longrightarrow2AgCl+Ca(NO_3)_2$$

$$(14.3\ g\ AgCl)\left(\frac{1\ mol\ AgCl}{142.4\ g\ AgCl}\right)\left(\frac{1\ mol\ CaCl_2}{2\ mol\ AgCl}\right)\left(\frac{111\ g\ CaCl_2}{mol\ CaCl_2}\right)=5.57\ g\ CaCl_2$$

11.8 0.6000mol Cu_2S 样品在过量的氧气中煅烧生成金属铜和 SO_2，计算生成的金属铜的质量。

解答 $Cu_2S+O_2\longrightarrow2Cu+SO_2$　$(0.6000\ mol\ Cu_2S)\left(\frac{2\ mol\ Cu}{mol\ Cu_2S}\right)\left(\frac{63.55\ g\ Cu}{mol\ Cu}\right)=76.26\ g\ Cu$

11.9 (a)写出配平后的 $ZnCl_2$ 与过量 NaOH 反应生成 $Na_2Zn(OH)_4$ 的反应方程式。

(b)求 2.00g $ZnCl_2$ 与过量 NaOH 反应生成 $Na_2Zn(OH)_4$ 的质量。

解答 (a)$ZnCl_2+4NaOH\longrightarrow Na_2Zn(OH)_4+2NaCl$

(b)$(2.00\ g\ ZnCl_2)\left(\frac{1\ mol\ ZnCl_2}{136\ g\ ZnCl_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ Na_2Zn(OH)_4}{mol\ ZnCl_2}\right)\left(\frac{179\ g\ Na_2Zn(OH)_4}{mol\ Na_2Zn(OH)_4}\right)=2.63\ g$

11.10 计算需要多少克 CaO 与 6.92g HCl 反应生成 H_2O，Ca^{2+} 和 Cl^-？

解答

$$CaO+2HCl\longrightarrow Ca^{2+}+2Cl^-+H_2O$$

$$(6.92\ g\ HCl)\left(\frac{1\ mol\ HCl}{36.5\ g\ HCl}\right)\left(\frac{1\ mol\ CaO}{2\ mol\ HCl}\right)\left(\frac{56.0\ g\ CaO}{mol\ CaO}\right)=5.31g$$

11.11 戊醇 $C_5H_{11}OH$ 燃烧反应方程式为 $2C_5H_{11}OH+15O_2\rightarrow10CO_2+12H_2O$，求

(a)燃烧 1mol 戊醇需多少摩尔 O_2？

(b)消耗 1mol O_2 生成多少摩尔 H_2O？

(c)每摩尔戊醇燃烧产生多少克 CO_2？

(d)每克戊醇燃烧产生多少克 CO_2？

(e)每吨戊醇燃烧产生多少吨 CO_2？

解答 (a)$(1.0\ mol\ C_5H_{11}OH)\left(\frac{15\ mol\ O_2}{2\ mol\ C_5H_{11}OH}\right)=7.5\ mol\ O_2$

(b)$(1.0\ mol\ O_2)\left(\frac{12\ mol\ H_2O}{15\ mol\ O_2}\right)=0.80\ mol\ H_2O$

(c)$(1.0\ mol\ C_5H_{11}OH)\left(\frac{10\ mol\ CO_2}{2\ mol\ C_5H_{11}OH}\right)\left(\frac{44.0\ g\ CO_2}{mol\ CO_2}\right)=220\ g\ CO_2$

(d)$(1.0\ g\ C_5H_{11}OH)\left(\frac{1\ mol\ C_5H_{11}OH}{88.0\ g\ C_5H_{11}OH}\right)\underbrace{\left(\frac{220\ g\ CO_2}{mol\ C_5H_{11}OH}\right)}_{得自(c)中部分}=2.5\ g\ CO_2$

(e)2.5 t CO_2

11.12 求(a)生成 1.23g O_2 所需 $KClO_3$ 的质量?
(b)生成 1.23g O_2 的同时生成 KCl 的质量?

解答 (a)$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl+3O_2$

$$(1.23\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ KClO_3}{3\ mol\ O_2}\right)\left(\frac{122.6\ g\ KClO_3}{mol\ KClO_3}\right)=3.14\ g\ KClO_3$$

(b)$(3.14\ g\ KClO_3)-(1.23\ g\ O_2)=1.91\ g\ KCl$

11.13 需多少摩尔氯化钙与过量硝酸银反应才能产生 6.60gAgCl?

解答 $CaCl_2+2AgNO_3 \longrightarrow 2AgCl+Ca(NO_3)_2$

$$(6.60\ g\ AgCl)\left(\frac{1\ mol\ AgCl}{143\ g\ AgCl}\right)\left(\frac{1\ mol\ CaCl_2}{2\ mol\ AgCl}\right)=0.0231\ mol\ CaCl_2$$

11.14 CCl_3NO_2 可用来作为一种杀虫剂,通过下面反应可廉价制备:

$$CH_3NO_2+3Cl_2 \longrightarrow CCl_3NO_2+3HCl$$

求生成 300g CCl_3NO_2 需多少 CH_3NO_2?

解答 $(300\ g\ CCl_3NO_2)\left(\frac{1\ mol\ CCl_3NO_2}{164.5\ g\ CCl_3NO_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ CH_3NO_2}{1\ mol\ CCl_3NO_2}\right)\left(\frac{61.0\ g\ CH_3NO_2}{mol\ CH_3NO_2}\right)$
$=111\ g\ CH_3NO_2$

11.15 C_2H_5OH 可由葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)发酵制得:$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2$
求 3.00t 葡萄糖能制得多少吨乙醇?

解答 $(3.00\times10^6\ g\ C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1\ mol\ C_6H_{12}O_6}{180.0\ g\ C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{2\ mol\ C_2H_5OH}{1\ mol\ C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{46.0\ g\ C_2H_5OH}{1\ mol\ C_2H_5OH}\right)$
$=1.53\times10^6\ g\ C_2H_5OH=1.53\ t\ C_2H_5OH$

11.16 火箭的发动机以丁烷 C_4H_{10} 为燃烧,问每千克丁烷完全燃烧需多少千克的液态氧?

$$2C_4H_{10}+13O_2 \longrightarrow 8CO_2+10H_2O$$

解答 $(1000\ g\ C_4H_{10})\left(\frac{1\ mol\ C_4H_{10}}{58.0\ g\ C_4H_{10}}\right)\left(\frac{13\ mol\ O_2}{2\ mol\ C_4H_{10}}\right)\left(\frac{32.0\ g\ O_2}{mol\ O_2}\right)\left(\frac{1\ kg\ O_2}{10^3\ g\ O_2}\right)=3.59\ kg\ O_2$

11.17 求生成 69.6g K_2SO_4 所需 KI 的质量,已知反应为

$$8KI+5H_2SO_4 \longrightarrow 4K_2SO_4+4I_2+H_2S+4H_2O$$

解答 $(69.6\ g\ K_2SO_4)\left(\frac{1\ mol\ K_2SO_4}{174\ g\ K_2SO_4}\right)\left(\frac{8\ mol\ KI}{4\ mol\ K_2SO_4}\right)\left(\frac{166\ g\ KI}{mol\ KI}\right)=133\ g\ KI$

11.18 200g 铁完全氧化产生多少克三价铁的氧化物? 已知反应为

$$4Fe+3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

解答 $(200\ g\ Fe)\left(\frac{1\ mol\ Fe}{55.85\ g\ Fe}\right)\left(\frac{2\ mol\ Fe_2O_3}{4\ mol\ Fe}\right)\left(\frac{159.7\ g\ Fe_2O_3}{mol\ Fe_2O_3}\right)=286\ g\ Fe_2O_3$

11.19 (a)当 1.00 lb 闪锌矿 ZnS 在空气中被加强热时形成多少磅 ZnO? 已知反应为

$$2ZnS+3O_2 \longrightarrow 2ZnO+2SO_2$$

(b)1.00t ZnS 生成多少吨 ZnO?
(c)1.00kg ZnS 生成多少千克 ZnO?

解答 $(1.00\ g\ ZnS)\left(\frac{1\ mol\ ZnS}{97.4\ g\ ZnS}\right)\left(\frac{2\ mol\ ZnO}{2\ mol\ ZnS}\right)\left(\frac{81.4\ g\ ZnO}{mol\ ZnO}\right)=0.836\ g\ ZnO$

ZnO 的磅数/ZnS 的磅数=ZnO 的吨数/ZnS 的吨数=ZnO 的千克数/ZnS 的千克数=…=(其他任何质量单位的两者比)。

(a)0.836 lb ZnO

(b)0.836 t

(c)0.836 kg

11.20 要得到 2.50g O_2 需要加热多少克 $KClO_3$？

解答

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

$$(2.50\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ KClO_3}{3\ mol\ O_2}\right)\left(\frac{122\ g\ KClO_3}{mol\ KClO_3}\right)=6.35\ g\ KClO_3$$

11.21 碘可由下面反应制得：

$$2NaIO_3 + 5NaHSO_3 \longrightarrow 3NaHSO_4 + 2Na_2SO_4 + H_2O + I_2$$

问产生 1kg 碘需 $NaIO_3$ 和 $NaHSO_3$ 各多少？

解答

$$(1000\ g\ I_2)\left(\frac{1\ mol\ I_2}{253.8\ g\ I_2}\right)=3.94\ mol\ I_2$$

$$(3.94\ mol\ I_2)\left(\frac{2\ mol\ NaIO_3}{mol\ I_2}\right)\left(\frac{197.9\ g\ NaIO_3}{mol\ NaIO_3}\right)=1.56\times10^3\ g=1.56\ kg\ NaIO_3$$

$$(3.94\ mol\ I_2)\left(\frac{5\ mol\ NaHSO_3}{mol\ I_2}\right)\left(\frac{104\ g\ NaHSO_3}{mol\ NaHSO_3}\right)=2.05\times10^3\ g=2.05\ kg\ NaHSO_3$$

11.22 某种携提式氢气发生器是利用反应 $CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$ 来获得 H_2 的，问 70g CaH_2 能产生 H_2 多少克？

解答 $(70\ g\ CaH_2)\left(\frac{1\ mol\ CaH_2}{42\ g\ CaH_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ H_2}{mol\ CaH_2}\right)\left(\frac{2.0\ g\ H_2}{mol\ H_2}\right)=6.7\ g\ H_2$

11.23 100g Na_2SO_3 与 HCl 反应产生 SO_2 多少克？写出配平后的此反应化学方程式。

解答

$$Na_2SO_3 + 2HCl \longrightarrow SO_2 + 2NaCl + H_2O$$

H_2SO_3 分解为 $SO_2 + H_2O$，吸收少量热，此热由上述反应提供。

$$(100\ g\ Na_2SO_3)\left(\frac{1\ mol\ Na_2SO_3}{126\ g\ Na_2SO_3}\right)\left(\frac{1\ mol\ SO_2}{1\ mol\ Na_2SO_3}\right)\left(\frac{64.1\ g\ SO_2}{mol\ SO_2}\right)=50.9\ g\ SO_2$$

11.24 Cu_2S 与 O_2 在加热条件下反应生成金属铜和二氧化硫。

(a)写出此反应配平后的化学反应方程式。

(b)通过这个反应，500g Cu_2S 能生成多少铜？

解答 (a)$Cu_2S + O_2 \longrightarrow 2Cu + SO_2$

(b)$(500\ g\ Cu_2S)\left(\frac{1\ mol\ Cu_2S}{159\ g\ Cu_2S}\right)\left(\frac{2\ mol\ Cu}{mol\ Cu_2S}\right)\left(\frac{63.5\ g\ Cu}{mol\ Cu}\right)=399\ g\ Cu$

11.25 在过量的氧气中，燃烧 90.0g 乙烷将产生 CO_2 多少克？

解答

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

$$(90.0\ g\ C_2H_6)\left(\frac{1\ mol\ C_2H_6}{30.0\ g\ C_2H_6}\right)\left(\frac{4\ mol\ CO_2}{2\ mol\ C_2H_6}\right)\left(\frac{44.0\ g\ CO_2}{mol\ CO_2}\right)=264\ g\ CO_2$$

11.26 通过下列反应求 100g$[Ag(NH_3)_2]Cl$ 能生成的 AgCl 的质量。

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \longrightarrow AgCl + 2NH_4NO_3$$

解答

$$(100\ g\ Ag(NH_3)_2Cl)\left(\frac{1\ mol\ Ag(NH_3)_2Cl}{177.38\ g\ Ag(NH_3)_2Cl}\right)\left(\frac{1\ mol\ AgCl}{mol\ Ag(NH_3)_2Cl}\right)\left(\frac{143.3\ g\ AgCl}{mol\ AgCl}\right)$$

$=80.8\ g\ AgCl$

11.27 在电炉中通过反应：$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$ 可制得 CaC_2。

求生成 40t CaC_2 需向电炉中加入多少 CaO？

解答 $(40\ g\ CaC_2)\left(\frac{1\ mol\ CaC_2}{64\ g\ CaC_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ CaO}{mol\ CaC_2}\right)\left(\frac{56\ g\ CaO}{mol\ CaO}\right)=35\ g\ CaO$

因而，需加入 35t CaO。

11.28 在提纯镍的 Mond 法中，挥发性的羰基镍 $Ni(CO)_4$ 由下列反应产生：

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

为使 2.00kg 镍挥发，需消耗多少 CO？

解 $(2.00\times10^3\ \text{g Ni})\left(\frac{1\ \text{mol Ni}}{58.7\ \text{g Ni}}\right)\left(\frac{4\ \text{mol CO}}{\text{mol Ni}}\right)\left(\frac{28.0\ \text{g CO}}{\text{mol CO}}\right)=3.82\times10^3\text{g}=3.82\ \text{kg CO}$

11.29 求下列反应中 250kg 94.5%的食盐能生成 83.4%的芒硝(Na_2SO_4)多少?

$$2NaCl+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2HCl$$

解 $(250\times10^3\ \text{g 混合物})\left(\frac{94.5\ \text{g NaCl}}{100\ \text{g 混合物}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol NaCl}}{58.5\ \text{g NaCl}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Na}_2\text{SO}_4}{2\ \text{mol NaCl}}\right)\left(\frac{142\ \text{g Na}_2\text{SO}_4}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}\right)$

$=287\times10^3\ \text{g}=287\ \text{kg Na}_2\text{SO}_4$

$$(287\times10^3\ \text{g Na}_2\text{SO}_4)\left(\frac{100\ \text{g 新混合物}}{83.4\ \text{g Na}_2\text{SO}_4}\right)=344\times10^3\ \text{g}=344\ \text{kg 混合物}$$

11.30 如果赤铜矿 Cu_2S 中的每个 S 原子转变成 1 分子 H_2SO_4,则 3.00kg Cu_2S 能生成多少千克 H_2SO_4?

解 $(3.00\ \text{kg Cu}_2\text{S})\left(\frac{10^3\ \text{g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Cu}_2\text{S}}{159.1\ \text{g Cu}_2\text{S}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol S}}{\text{mol Cu}_2\text{S}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{\text{mol S}}\right)\left(\frac{98.0\ \text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{mol H}_2\text{SO}_4}\right)$

$=1850\ \text{g H}_2\text{SO}_4=1.85\ \text{kg H}_2\text{SO}_4$

11.31 在煤燃烧前,设计一过程来除去煤中的有机硫,有关反应为

$$X-S-Y+2NaOH \longrightarrow X-O-Y+Na_2S+H_2O$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2$$

$$Na_2S+CO_2+H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+H_2S$$

$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3+2NaOH$$

处理200t 含硫 1.0%的煤过程中,需要多少石灰石($CaCO_3$)分解以提供足够$Ca(OH)_2$使最初的浸提步骤所用的 NaOH 再生?

解 $(200\times10^6\ \text{g 煤})\left(\frac{1.0\ \text{g S}}{100\ \text{g 煤}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32.0\ \text{g S}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{\text{mol S}}\right)\left(\frac{100\ \text{g CaCO}_3}{\text{mol CaCO}_3}\right)$

$=6.25\times10^6\ \text{g CaCO}_3=6.25\text{t CaCO}_3$

11.32 聚乙烯可由碳化钙根据下列反应来制得:

$$CaC_2+H_2O \longrightarrow CaO+HC\equiv CH$$

$$HC\equiv CH+H_2 \longrightarrow H_2C=CH_2$$

$$nH_2C=CH_2 \longrightarrow (CH_2CH_2)_n$$

试计算 20.0kgCaC_2 能产生的聚乙烯的质量。

解 $(20.0\ \text{kg CaC}_2)\left(\frac{10^3\ \text{g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol CaC}_2}{64.10\ \text{g}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_4}{\text{mol CaC}_2}\right)\left(\frac{28.05\ \text{g C}_2\text{H}_4}{\text{mol C}_2\text{H}_4}\right)=8.75\ \text{kg C}_2\text{H}_4$

根据质量守恒定律,聚乙烯的质量等于乙烯的质量,为 8.75kg。

11.33 工业用连二亚硫酸氢钠中纯 $Na_2S_2O_4$ 占 90.1%,问 100t Zn 能生成多少这种工业制品?

已知反应为

$$Zn+2SO_2 \longrightarrow ZnS_2O_4 \quad ZnS_2O_4+Na_2CO_3 \longrightarrow ZnCO_3+Na_2S_2O_4$$

解 $(100\times10^6\ \text{g Zn})\left(\frac{1\ \text{mol Zn}}{65.4\ \text{g Zn}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}{\text{mol Zn}}\right)\left(\frac{174\ \text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}{\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}\right)=266\times10^6\ \text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

$$(266\times10^6\ \text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)\left(\frac{100\ \text{g 工业品}}{90.1\ \text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}\right)=295\times10^6\text{g 工业品}=295\ \text{t}$$

11.34 碳氟聚合物可由聚乙烯通过下列反应氟化制得:

$(CH_2)_n+4nCoF_3 \longrightarrow (CF_2)_n+2nHF+4nCoF_2$ (n 为大的整数)

CoF_3 可通过下面的反应来再生:

$$2CoF_2+F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$

试问:(a)若第一个反应形成的 HF 不能再使用,则生成 1kg 碳氟化合物$(CF_2)_n$需消耗多少千克氟?

(b)若 HF 可以回收,电解生成 H_2 和氟,而生成的氟用于再生 CoF_3,则 1kg 碳氟化合

物净消耗多少氟?

解答　(a)$[1.00\times10^3\ g(CF_2)_n]\left(\frac{1\ mol\ (CF_2)_n}{50n\ g\ (CF_2)_n}\right)\left(\frac{4n\ mol\ CoF_3}{mol\ (CF_2)_n}\right)\left(\frac{1\ mol\ F_2}{2\ mol\ CoF_3}\right)\left(\frac{38\ g\ F_2}{mol\ F_2}\right)$

$=1.52\times10^3\ g=1.52\ kg\ F_2$

注意:n 被约去。

(b)如果 $4n$ CoF_2 生成 $4n$ CoF_3,则消耗 $4n$ F 原子,通过回收 HF 中的 F 节省 $2n$ F 原子,从而使 F 原子的消耗减少了一半,因此需要 $1.52/2=0.76kg\ F_2$。

11.35　煅烧 100.0g 铜矿生成 75.4g 含量为 89.5%的铜。如果铜矿由 Cu_2S、CuS 和 11.0% 的惰性杂质组成,求铜矿中 Cu_2S 的百分比,已知反应方程式为

$$Cu_2S+O_2\longrightarrow2Cu+SO_2\quad 和\quad CuS+O_2\longrightarrow Cu+SO_2$$

解答　$(75.4\ g\ 产物)\left(\frac{89.5\ g\ Cu}{100\ g\ 产物}\right)\left(\frac{1\ mol\ Cu}{63.54\ g\ Cu}\right)=1.06\ mol\ Cu$

样品中,各种硫化物总重 89.0g.令 $x=Cu_2S$ 的质量,则 CuS 的质量$=89.0-x$。生成的 Cu 的物质的量为

$$\frac{2x}{159.15}+\frac{89.0-x}{95.61}=1.06\quad x=62\ g\ Cu_2S\quad 89.0-x=27\ g\ CuS$$

因此,样品中 Cu_2S 占 62%。

11.36　(a)根据反应方程式:$2C+O_2\longrightarrow2CO$,求 16.0g O_2 和过量碳反应生成 CO 的质量?

(b)如果碳的原子量定为 50.00u,则氧的原子量是多少? CO 的分子量呢?

(c)应用(b)中的原子量和分子量,求 16.0g O_2 与过量碳反应产生 CO 的质量?

(d)此练习如何说明了原子量标度的任意性?

解答　(a)$(16.0g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ CO}{mol\ O_2}\right)=1.0\ mol\ CO\quad(1.0\ mol\ CO)\left(\frac{28.0\ g\ CO}{mol\ CO}\right)=$ 28.0 g CO

(b) 无论它的原子量标度是什么,氧的质量为碳的 16.0/12.0 倍,因此,原子量和分子量为:若碳的原子量为 50.0,则氧为

$$(50.0)(16.0/12.0)=66.7;\qquad CO\ 为\ 50.0+66.7=116.7$$

(c) 在新的标度下:

$$(16.0\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{133.4\ g\ O_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ CO}{mol\ O_2}\right)\left(\frac{116.7\ g\ CO}{mol\ CO}\right)=28.0\ g\ CO$$

(d) 题(a)和题(c)中答案相同,这表明原子量标度可任意选择。

11.37　二硫化碳 CS_2,可由副产品 SO_2 制得,总反应为

$$5C+2SO_2\longrightarrow CS_2+4CO$$

问 540kg 废 SO_2 与过量的焦炭反应产生多少 CS_2? 假定 SO_2 的转化率为 82.0%。

解答　$(540\times10^3\ g\ SO_2)\left(\frac{1\ mol\ SO_2}{64.0\ g\ SO_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ CS_2}{2\ mol\ SO_2}\right)\left(\frac{76.0\ g\ CS_2}{mol\ CS_2}\right)=321\times10^3\ g\ CS_2$

理论产量为 321kg CS_2,所以

(321kg)(0.820)=263kg　　实际产量为 263kg CS_2。

11.38　55.0g 含杂质的锌样品正好与 $129cm^3$ 密度为 $1.18g/cm^3$ 质量分数为 35.0%的盐酸完全反应,求样品中金属锌的百分比。假定所含杂质不与 HCl 反应。

解答　$(129\ cm^3 溶液)\left(\frac{1.18\ g\ 溶液}{cm^3\ 溶液}\right)\left(\frac{35.0\ g\ HCl}{100\ g\ 溶液}\right)\left(\frac{1\ mol\ HCl}{36.5\ g\ HCl}\right)\left(\frac{1\ mol\ Zn}{2\ mol\ HCl}\right)\left(\frac{65.4\ g\ Zn}{mol\ Zn}\right)$

$=47.7\ g\ Zn$

$$\left(\frac{47.7\ g\ Zn}{55.0\ g\ 样品}\right)(100\%)=86.7\%Zn$$

11.39　生成 10.0g AgCl 需多少摩尔氯离子与足够的 $AgNO_3$ 反应? 若需生成 10.0gAgCl 需 $CaCl_2$ 的质量是多少?

解答　净离子方程式为　$Ag^++Cl^-\longrightarrow AgCl(s)$

AgCl 的物质的量等于 Cl^- 的物质的量,为

$$所需\ AgCl\ 物质的量=\frac{10.0\text{g}}{143.4\ \text{g/mol}}=0.0697\ \text{mol}$$

因此需 0.0697mol Cl^-。因为 1mol $CaCl_2$ 中有 2mol Cl^-，所以

$$所需\ CaCl_2\ 物质的量=\frac{0.0697\ \text{mol}\ Cl^-}{2\ \text{mol}\ Cl^-/\text{mol}\ CaCl_2}=0.0348\ \text{mol}\ CaCl_2$$

$$所需\ CaCl_2\ 的质量=(0.0348\ \text{mol}\ CaCl_2)\left(\frac{111\ \text{g}\ CaCl_2}{\text{mol}\ CaCl_2}\right)=3.86\ \text{g}\ CaCl_2$$

11.40 1.2048g 含杂质的 Na_2CO_3 样品溶解后与 $CaCl_2$ 溶液反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，过滤，烘干后称重为 1.0362g。假定所含杂质不影响沉淀 $CaCO_3$ 的重量，求 Na_2CO_3 样品的纯度。

解答 反应方程式为 $Na_2CO_3+CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3+2NaCl$　首先求出 $CaCO_3$ 的量：

$$n(CaCO_3)=\frac{1.0362\ \text{g}\ CaCO_3}{100.09\ \text{g}\ CaCO_3/\text{mol}}=0.010353\ \text{mol}$$

由方程式的系数：

$$n(Na_2CO_3)=n(CaCO_3)=0.010353\ \text{mol}\ Na_2CO_3$$

现在求样品中 Na_2CO_3 的质量：

$$m(Na_2CO_3)=(0.010353\ \text{mol})(105.99\ \text{g}\ Na_2CO_3/\text{mol})=1.0973\ \text{g}\ Na_2CO_3$$

所求纯度=(Na_2CO_3 的质量/样品质量)×100%

$$纯度=\left(\frac{1.0973\ \text{g}}{1.2048\ \text{g}}\right)(100\%)=91.08\%$$

11.41 (a)15.0g Bi 在硝酸中反应生成多少 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$？

$$Bi+4HNO_3+3H_2O \longrightarrow Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O+NO$$

(b)与 15.0g Bi 反应需要多少质量含量为 30.0%的 HNO_3？

解答

$$(15.0\ \text{g Bi})\left(\frac{1\ \text{mol Bi}}{209\ \text{g Bi}}\right)=0.0718\ \text{mol Bi}$$

$$\text{(a)}(0.0718\ \text{mol Bi})\left(\frac{1\ \text{mol}\ Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}{\text{mol Bi}}\right)\left(\frac{485\ \text{g}\ Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}{\text{mol}\ Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}\right)=34.8\ \text{g}\ 化合物$$

$$\text{(b)}(0.0718\ \text{mol Bi})\left(\frac{4\ \text{mol}\ HNO_3}{\text{mol Bi}}\right)\left(\frac{63.0\ \text{g}\ HNO_3}{\text{mol}\ HNO_3}\right)\left(\frac{100\ \text{g}\ 溶液}{30.0\ \text{g}\ HNO_3}\right)=60.3\ \text{g}\ 溶液$$

11.42 石油工业提高燃烧辛烷值所用反应之一为 $C_7H_{14} \longrightarrow C_7H_8+3H_2$。方程式中的两个碳氢化合物都是液体，氢气是气体，问当此反应完成时，液体质量减少的百分比是多少？

解答

$$比率=\frac{(1\ \text{mol}\ C_7H_8)(92.0\ \text{g/mol})}{(1\ \text{mol}\ C_7H_{14})(98.0\ \text{g/mol})}=0.939$$

$$质量减少百分比=\left(\frac{1.000-0.939}{1.000}\right)(100\%)=6.1\%$$

11.43 $KClO_4$ 可由下列反应制得：

$$Cl_2+2KOH \longrightarrow KCl+KClO+H_2O$$

$$3KClO \longrightarrow 2KCl+KClO_3$$

$$4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4+KCl$$

问通过上述反应制备 200g $KClO_4$ 需多少 Cl_2？

解答 摩尔方法和因子-标注法是解决此题的最简单方法。

• 摩尔方法

$$n(KClO)=n(Cl_2)\quad n(KClO_3)=\frac{1}{3}n(KClO)=\frac{1}{3}n(Cl_2)$$

$$n(KClO_4)=\frac{3}{4}n(KClO_3)=\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{3}\right)n(Cl_2)=\frac{1}{4}n(Cl_2)$$

$$n(KClO_4)=\frac{200\ \text{g}\ KClO_4}{139\ \text{g}\ KClO_4/\text{mol}\ KClO_4}=1.44\ \text{mol}\ KClO_4$$

$n(Cl_2)=4\times1.44=5.76\text{mol}\ Cl_2$　$m(Cl_2)=(5.76\ \text{mol}\ Cl_2)(71.0\ \text{g}\ Cl_2/\text{mol}\ Cl_2)=409\ \text{g}\ Cl_2$

• 因子-标注法

$$x\ \text{g}\ Cl_2=\left(\frac{200\ \text{g}\ KClO_4}{139\ \text{g}\ KClO_4/\text{mol}\ KClO_4}\right)\left(\frac{4\ \text{mol}\ KClO_3}{3\ \text{mol}\ KClO_4}\right)\left(\frac{3\ \text{mol}\ KClO}{1\ \text{mol}\ KClO_3}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ Cl_2}{1\ \text{mol}\ KClO}\right)\left(\frac{71.0\ \text{g}\ Cl_2}{1\ \text{mol}\ Cl_2}\right)$$

$=409\ g\ Cl_2$

11.44 10.20mg 含 C、H 和 O 的有机化合物样品在过量的氧气中燃烧，生成 23.10mg CO_2 和 4.72mg H_2O，求此化合物的实验式。

解 根据产品的质量可分别求出化合物中 C 和 H 的质量。

$$(23.10\ mg\ CO_2)\left(\frac{1\ mmol\ CO_2}{44.0\ mg\ CO_2}\right)\left(\frac{1\ mmol\ C}{mmol\ CO_2}\right)=0.525\ mmol\ C$$

$$(0.525\ mmol\ C)\left(\frac{12.0\ mg\ C}{mmol\ C}\right)=6.30\ mg\ C$$

$$(4.72\ mg\ H_2O)\left(\frac{1\ mmol\ H_2O}{18.0\ mg\ H_2O}\right)\left(\frac{2\ mmol\ H}{mmol\ H_2O}\right)=0.524\ mmol\ H$$

$$(0.524\ mmol\ H)\left(\frac{1.008\ mg\ H}{mmol\ H}\right)=0.528\ mg\ H$$

化合物中氧的质量为

$(10.20\ mg)-(6.30\ mg)-(0.528\ mg)=3.37\ mg\ O\quad (3.37\ mg\ O)\left(\frac{1\ mmol\ O}{16.0\ mg\ O}\right)=0.211\ mmol\ O$

因而三种元素的物质的量比为

(0.525 mmol C) : (0.524 mmol H) : (0.211 mmol O) 或 (5mol C) : (5 mol H) : (2 mol O)。

所以实验式为 $C_5H_5O_2$。

11.45 求加热 200kg 含 $CaCO_3$ 为 95.0%的石灰石，产生 CaO 的质量为多少？

解 200kg 石灰石中，$CaCO_3$ 的量为 $0.950\times200kg=190kg\ CaCO_3$

$CaCO_3$ 和 CaO 的分子量分别为 100 和 56.1。

反应方程式(已配平)为

$$\underset{(1\ mol=100\ g)}{CaCO_3}\longrightarrow\underset{(1\ mol=56.1\ g)}{CaO}+CO_2$$

· 第一种方法

100 g $CaCO_3$ 得到 56.1 g CaO　1 g $CaCO_3$ 得到$\frac{56.1}{100}$ g CaO，或 0.561 g CaO

则 1 kg $CaCO_3$ 得到 0.561 kg CaO，190 kg $CaCO_3$ 得到 190(0.561 kg CaO)=107 kg CaO

· 摩尔方法

$$n(CaCO_3)=\frac{190\times10^3\ g\ CaCO_3}{100\ g\ CaCO_3/mol\ CaCO_3}=1.90\times10^3\ mol\ CaCO_3$$

$$n(CaO)=n(CaCO_3)=1.90\times10^3\ mol\ CaO$$

$$m(CaO)=(1.90\times10^3\ mol\ CaO)(56.1\ g\ CaO/mol\ Cao)=107\times10^3\ g\ CaO=107\ kg\ CaO$$

· 因子-标注方法

$$CaO\text{的量}=(190\times10^3\ g\ CaCO_3)\left(\frac{1\ mol\ CaCO_3}{100\ g\ CaCO_3}\right)\left(\frac{1\ mol\ CaO}{1\ mol\ CaCO_3}\right)\left(\frac{56.1\ g\ CaO}{1\ mol\ CaO}\right)$$
$$=107\times10^3\ g\ CaO=107\ kg\ CaO$$

11.46 大多数工业盐酸可通过加热 NaCl 和浓 H_2SO_4 反应制备。
问制备 2000kg 含量为 42%的浓盐酸，需多少千克含量为 90.0%的浓硫酸？

解 (1)2000kg42.0%的盐酸中纯 HCl 的量为 (0.420)(2000kg)=840kg

(2)生成 840kg HCl 所需的 H_2SO_4 量

$$2NaCl+\underset{(1\ mol=98.1\ g)}{H_2SO_4}\longrightarrow Na_2SO_4+\underset{(2\ mol=2(36.46)=72.92\ g)}{2HCl}$$

根据方程式

$$72.92\ g\ HCl\text{ 需要 }98.1\ g\ H_2SO_4,\quad 1\ g\ HCl\text{ 需要 }\frac{98.1}{72.92}\ g\ H_2SO_4$$

1 kg HCl 需要 $\frac{98.1}{72.92}$ kg H_2SO_4　　840 kg HCl 需要 $(840)\left(\frac{98.1}{72.92}\ kg\right)=1130kg\ H_2SO_4$

(3)1130kg 纯 H_2SO_4 对应质量含量为 90.0%的浓硫酸的量为

$$\frac{1130\ kg\ H_2SO_4}{0.900\ kg\ H_2SO_4/kg\text{ 浓 }H_2SO_4}=1260\ kg\text{ 浓 }H_2SO_4$$

11.47 $CaCO_3(s)$(FW=100)与玻璃珠混合物样品 1.00g 与过量 HCl(MW=36.5)反应放出

$0.220g\ CO_2(MW=44.0)$(玻璃不与 HCl 反应)。

(a)求原混合物中的 $CaCO_3$ 的质量。

(b)求原混合物中钙的质量百分比。

解答 (a)

$$CaCO_3+2HCl \longrightarrow CO_2+H_2O+CaCl_2$$

$$(0.220\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ CaCO_3}{mol\ CO_2}\right)=(0.00500\ mol\ CaCO_3)\left(\frac{100\ g\ CaCO_3}{mol\ CaCO_3}\right)$$

$$=0.500\ g\ CaCO_3$$

(b)

$$(0.00500\ mol\ CaCO_3)\left(\frac{1\ mol\ Ca}{mol\ CaCO_3}\right)\left(\frac{40.0\ g\ Ca}{mol\ Ca}\right)=0.200\ g\ Ca$$

$$\left(\frac{0.200\ g\ Ca}{1.00\ g\ 总量}\right)(100\%)=20.0\%Ca$$

11.48 某种特定的辛烷值为 100 的航空工业汽油,每升此汽油产品中有 $1.00cm^3$ 密度为 $1.66g/cm^3$ 的四乙基铅 $(C_2H_5)_4Pb$。这个化合物制备如下

$$4C_2H_5Cl+4NaPb \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb+4NaCl+3Pb$$

问需要多少克 C_2H_5Cl 来制备 1.00L 汽油所需的四乙基铅?

解答 $1.00cm^3\ (C_2H_5)_4Pb$ 的质量是 $(1.00cm^3)(1.66g/cm^3)=1.66g$

这是每升所需的量,转化为对应的物质的量

所需 $(C_2H_5)_4Pb$ 的物质的量 $=1.66g/(323g/mol)=0.00514mol$

由化学方程式知:$1mol(C_2H_5)_4Pb$ 需要 $4mol\ C_2H_5Cl$,因此所需 C_2H_5Cl 为

$$4(0.00514)=0.0206mol$$

$$m(C_2H_5Cl)=(0.0206\ mol)(64.5\ g/mol)=1.33\ g\ C_2H_5Cl$$

11.49 某未知金属 M 的碳酸盐与 HCl 作用生成 CO_2。$1.00g\ MCO_3$ 与过量 HCl 作用产生 $0.522g\ CO_2$,求 MCO_3 中金属的质量百分比。

解答

$$MCO_3+2HCl \longrightarrow MCl_2+H_2O+CO_2$$

$$(0.522\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ MCO_3}{mol\ CO_2}\right)=0.01186\ mol\ MCO_3$$

$$\frac{1.00\ g\ MCO_3}{0.01186\ mol\ MCO_3}=84.3\ g/mol\ MCO_3$$

$$(84.3\ g/mol\ MCO_3)-(60.0\ g/mol\ CO_3^{2-})=24.3\ g/mol\ M^{2+}$$

$$\left(\frac{24.3\ g/mol\ M^{2+}}{84.3\ g/mol\ MCO_3}\right)(100\%)=28.8\%$$

11.50 根据下列反应,2.00kg 纯黄铁矿(FeS_2)能制得多少千克 H_2SO_4?

$$4FeS_2+11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2 \quad 2SO_2+O_2 \longrightarrow 2SO_3 \quad SO_3+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

解答 首先注意到没有副产物丢失,没有硫的永久丢失,因此没必要配平上述方程式。每个硫原子产生 1 分子 H_2SO_4(1 分子 FeS_2 有 2 个硫原子,而 1 分子 H_2SO_4 有 1 个 S 原子),因此:

$$1\ mol\ FeS_2 \longrightarrow 2\ mol\ H_2SO_4$$

$$n(FeS_2)=\frac{2000\ g}{120\ g/mol}=16.7\ mol\ FeS_2$$

$$n(H_2SO_4)=2n(FeS_2)=2\times16.7=33.4\ mol\ H_2SO_4$$

$$m(H_2SO_4)=(33.4\ mol)(98.0\ g/mol)=3270\ g=3.27\ kg\ H_2SO_4$$

• 另一方法

$1\ mol\ FeS_2(120\ g\ FeS_2)$ 得到 $2\ mol\ H_2SO_4(2\times98=196\ g\ H_2SO_4)$,则

$120\ kg\ FeS_2$ 得到 $196kg\ H_2SO_4$　　$1\ kg\ FeS_2$ 得到 $\frac{196}{120}=1.63\ kg\ H_2SO_4$

$$2\ kg\ FeS_2 得到 2\times1.63=3.26\ kg\ H_2SO_4$$

11.51 1-丁烯 C_4H_8 和丁烷 C_4H_{10} 的混合物 2.86g 在过量氧气中燃烧,生成 $8.80g\ CO_2$ 和 $4.14g\ H_2O$,计算原混合物中丁烷的质量分数。

解答

$$(8.80\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2}\right)=0.200\ mol\ CO_2$$

$$(4.14\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol\ H_2O}{18.0\ g\ H_2O}\right)=0.230\ mol\ H_2O$$

混合物中含有 0.200mol 碳原子和 0.460mol 氢原子，令 $y=C_4H_{10}$ 物质的量，$x=C_4H_8$ 物质的量，则

$$4(x+y)=0.200 \quad (1)$$

$$8x+10y=0.460 \quad (2)$$

$$8x=0.400-8y \quad ((1)式\times 2)$$

$$(0.400-8y)+10y=0.460 \quad (代入(2)式)$$

$$2y=0.060$$

$$y=0.030\ mol\ C_4H_{10} \quad x=0.020\ mol\ C_4H_8$$

$$(0.030\ mol\ C_4H_{10})\left(\frac{58\ g}{mol}\right)=1.74\ g\ C_4H_{10}$$

$$(0.020\ mol\ C_4H_8)\left(\frac{56\ g}{mol}\right)=1.12\ g\ C_4H_8$$

$$总量=\overline{2.86\ g}$$

$\left(\frac{1.12\ g\ C_4H_8}{2.86\ g\ 总量}\right)(100\%)=39.2\%C_4H_8$；因此 C_4H_{10} 质量分数为 60.8%

11.52 制防水剂过程中，将一块布放入 $(CH_3)_2SiCl_2$ 蒸气中，此蒸气与布表面的氢氧根或少量的水起反应生成防水薄膜 $[(CH_3)_2SiO]_n$，发生的反应为

$$n(CH_3)_2SiCl_2+2nOH^-\longrightarrow 2nCl^-+nH_2O+[(CH_3)_2SiO]_n$$

这里 n 取大的整数。防水膜在布面上一层层盖在一起，每层厚 6.0Å[$(CH_3)_2SiO$ 基的厚度]。问需要多少 $(CH_3)_2SiCl_2$ 使一块 1.00m×3.00m 的布的一面不透水？要求布面上有 300 层薄膜，薄膜的密度为 $1.0g/cm^3$。

解 膜的质量=(膜体积)(膜密度)

=(膜面积)(膜的厚度)(膜密度)

$=(100cm\times 300cm)(300\times 6.0Å)(10^{-8}cm/Å)(1.0g/cm^3)=0.54g$

方程式涉及 n 摩尔 $(CH_3)_2SiCl_2$ 和 n 摩尔 $(CH_3)_2SiO$，因此膜中 1mol(74g) $(CH_3)_2SiO$ 需 1mol(129g) $(CH_3)_2SiCl_2$

因而 0.54g $(CH_3)_2SiO$ 需 (0.54g)(129/74)=0.94g $(CH_3)_2SiCl_2$

11.53 标有"109% H_2SO_4"的发烟硫酸(认为是 SO_3 溶于 H_2SO_4 的溶液)中，游离的 SO_3 的百分比是多少？制法为 100g 发烟硫酸稀释生成 109g 纯 H_2SO_4，稀释的同时所有游离 SO_3 与 H_2O 结合生成 H_2SO_4。

解 9g H_2O 与 100g 发烟硫酸中所有游离 SO_3 结合后 H_2SO_4 总重 109g，方程式

$$H_2O+SO_3\longrightarrow H_2SO_4$$

表明 1mol H_2O(18g)与 1mol SO_3(80g)结合，因而 9g H_2O 与(9/18)(80g)=40g SO_3 结合。

因而 100g 发烟硫酸中含有 40g SO_3，即游离 SO_3 的质量百分比为 40%。

11.54 塑料工业需用大量的邻苯二甲酸酐 $C_8H_4O_3$，$C_8H_4O_3$ 由萘的控制氧化制得：

$$2C_{10}H_8+9O_2\longrightarrow 2C_8H_4O_3+4CO_2+4H_2O$$

因为部分萘被氧化成别的产物，所以实际上此方程式所得的最大产率是 70.0%，问氧化 200 lb $C_{10}H_8$ 能产生多少邻苯二甲酸酐？

解 $(200\ g\ C_{10}H_8)\left(\frac{1\ mol\ C_{10}H_8}{128\ g\ C_{10}H_8}\right)\left(\frac{2\ mol\ C_8H_4O_3}{2\ mol\ C_{10}H_8}\right)\left(\frac{148\ g\ C_8H_4O_3}{mol\ C_8H_4O_3}\right)=231\ g$

$(231\ g\ 理论上)\left(\frac{70.0\ g\ 实际中}{100\ g\ 理论上}\right)=162\ g$ 能产出 162 lb $C_8H_4O_3$

11.55 工业离子交换树脂的实验式是 $C_8H_7SO_3Na$，用它来软化水，依据的反应为

$$Ca^{2+}+2C_8H_7SO_3Na\longrightarrow (C_8H_7SO_3)_2Ca+2Na^+$$

问树脂对 Ca^{2+} 的最大吸收量是多少(以 mol/g 树脂表示)？

解 $\frac{1\ mol\ Ca^{2+}}{(2\ mol\ 树脂)(206\ g\ 树脂/mol\ 树脂)}=0.00246\ molCa^{2+}/g\ 树脂$

11.56 1g(干重)绿藻通过光合作用每小时能吸收 $5.5\times 10^{-3}mol\ CO_2$。如果光合作用后 CO_2

中碳原子以淀粉($C_6H_{10}O_5$)$_n$ 形式非常好地储存下来，则需多长时间绿藻的质量增加一倍？忽略由于活物质量的增加而使光合作用速率的增长。

解答

$$6nCO_2 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n$$

为使体重增加一倍，需产生 1.00g($C_6H_{10}O_5$)$_n$。

以1小时为基准：

$$[1.00\ g\ (C_6H_{10}O_5)_n]\left(\frac{1\ mol\ 淀粉}{162n\ g\ 淀粉}\right)\left(\frac{6n\ mol\ CO_2}{mol\ 淀粉}\right)=0.0370\ mol\ CO_2 \quad (注意系数\ n\ 被约掉)$$

$$(0.0370\ mol\ CO_2)\left(\frac{1h}{5.5\times10^{-3}\ mol\ CO_2}\right)=6.7\ h$$

11.57 螯合剂 Versene 的化学式为 $C_2H_4N_2(C_2H_2O_2Na)_4$，若每摩尔此化合物能螯合 1molCa^{2+}，则它的螯合值是多少(mg$CaCO_3$/g 螯合剂)？已知 Ca^{2+} 的量以 $CaCO_3$ 的量表示。

解答 每摩尔此螯合剂

$$(1\ mol\ Ca^{2+})\left(\frac{1\ mol\ CaCO_3}{mol\ Ca^{2+}}\right)\left(\frac{100\ g\ CaCO_3}{mol\ CaCO_3}\right)\left(\frac{10^3\ mg}{g}\right)=1.00\times10^5\ mg$$

$$(1\ mol\ 化合物)\left(\frac{380\ g\ 化合物}{mol\ 化合物}\right)=380\ g\ 化合物$$

$$\frac{1.00\times10^5\ mg\ CaCO_3}{380\ g\ 化合物}=263\ mg\ CaCO_3/g\ 化合物$$

11.58 NaCl 和 KCl 的混合物重 5.4892g，溶于水后与过量 $AgNO_3$ 溶液反应，生成 AgCl 重 12.7052g，问混合物中 NaCl 的百分比是多少？

解答 有2个平行反应：$NaCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+NaNO_3$

$$KCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+KNO_3$$

由于氯原子守恒，所以：AgCl 的物质的量＝NaCl 的物质的量＋KCl 的物质的量

$$n(AgCl)=\frac{12.7052\ g\ AgCl}{143.321\ g\ AgCl/mol}=0.088649\ mol$$

则 $n(NaCl)+n(KCl)=0.088649$ mol，即

$$\frac{m(NaCl)}{58.443\ g/mol}+\frac{m(KCl)}{74.551\ g/mol}=0.088649\ mol \qquad (1)$$

又因为 $$m(NaCl)+m(KCl)=5.4892g \qquad (2)$$

联立(1)和(2)得 $$m(NaCl)=4.0624g$$

所以 $$(4.0624/5.4892g)(100\%)=74.01\%\ NaCl$$

11.59 NaCl 和 NaBr 的混合物重 3.5084g，溶于水后与足够多的 $AgNO_3$ 反应，使氯化物以 AgCl 和溴化物以 AgBr 沉淀下来，沉淀洗涤后用 KCN 处理使银溶解下来，再电解此生成的溶液，方程式为

$$NaCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+NaNO_3 \quad NaBr+AgNO_3 \longrightarrow AgBr+NaNO_3$$

$$AgCl+2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2+KCl \quad AgBr+2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2+KBr$$

$$4KAg(CN)_2+4KOH \longrightarrow 4Ag+8KCN+O_2+2H_2O$$

经以上所有步骤处理后，沉积下来的银重 5.5028g，求原混合物的组成。

解答 令 x＝NaCl 的质量，则 NaBr 的质量为 $3.5084-x$。

$$NaCl\ 物质的量=\frac{x}{22.990+35.453} \qquad NaBr\ 物质的量=\frac{3.5084-x}{22.990+79.904}$$

$$沉积的\ Ag\ 的物质的量=(5.5028)\left(\frac{1\ mol\ Ag}{107.868\ g\ Ag}\right)=0.051014\ mol\ Ag$$

$$=NaCl\ 物质的量+NaBr\ 物质的量$$

$$0.051014=\frac{x}{58.443}+\frac{3.5084-x}{102.894} \qquad x=2.2886\ g$$

$$NaCl\ 的百分含量=\left(\frac{2.2886\ g}{3.5084\ g}\right)(100\%)=65.23\%$$

$$NaBr\ 的百分含量=100.00\%-65.23\%=34.77\%$$

11.60 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 的混合物重 1.0235g，溶于水后与过量 $Ba(OH)_2$ 反应形成 2.1028g $BaCO_3$，反应为

$$Na_2CO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3+2NaOH$$
$$NaHCO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3+NaOH+H_2O$$

求原混合物中 $NaHCO_3$ 的质量百分比。

解答 令 $NaHCO_3$ 的质量为 x，则 Na_2CO_3 的质量为 $(1.0235-x)$，所以

$$NaHCO_3\ 物质的量=\frac{x}{84.01} \quad Na_2CO_3\ 物质的量=\frac{1.0235-x}{105.99}$$

$BaCO_3$ 物质的量 $=NaHCO_3$ 物质的量 $+Na_2CO_3$ 物质的量

（来至于第二个反应） （来至于第一个反应）

$$\frac{2.1028}{197.34}=\frac{x}{84.01}+\frac{1.0235-x}{105.99}$$

$$x=0.4052\ g\ NaHCO_3 \quad \left(\frac{0.4052}{1.0235}\right)(100\%)=39.6\%NaHCO_3$$

11.61 (a)配平下列方程式：

$Na_2CO_3+HCl \longrightarrow NaCl+CO_2+H_2O \quad NaHCO_3+HCl \longrightarrow NaCl+CO_2+H_2O$

(b)现有 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 的混合物的样品，将 HCl 加入到 15.0g 此样品中，生成 11.0gNaCl，求样品中 Na_2CO_3 的百分含量。

解答 (a) $Na_2CO_3+2HCl \longrightarrow 2NaCl+CO_2+H_2O$

$$NaHCO_3+HCl \longrightarrow NaCl+CO_2+H_2O$$

(b)令 Na_2CO_3 的质量为 x g，则 $NaHCO_3$ 的质量为 $(15.0-x)$ g，则产生

$$(11.0gNaCl)(1mol/58.5g)=0.188mol\ NaCl$$

NaCl 是由 $(x/106)$mol Na_2CO_3 和 $((15.0-x)/84.0)$mol $NaHCO_3$ 反应生成的 NaCl 之和，每摩尔 Na_2CO_3 生成 2molNaCl，所以

$$\frac{2x}{106}+\frac{15.0-x}{84.0}=0.188$$

$$0.01887x+0.1786-0.01190x=0.188$$

$$x=1.35\ g\ Na_2CO_3 \quad 15.0-x=13.65\ g\ NaHCO_3$$

$$\left(\frac{1.35\ g\ Na_2CO_3}{15.0\ g\ 总量}\right)(100\%)=9.00\%Na_2CO_3$$

11.62 $CaCO_3$ 和沙的混合物 4g 与过量的盐酸反应，产生 0.880g CO_2。求原混合物中 $CaCO_3$ 的百分含量。

解答

$$\frac{0.880\ g\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2/mol}=0.0200\ mol\ CO_2$$

$$(0.0200\ mol\ CO_2)\left(\frac{1mol\ CaCO_3}{1mol\ CO_2}\right)=0.0200\ mol\ CaCO_3$$

$$(0.0200\ mol\ CaCO_3)\left(\frac{100\ g\ CaCO_3}{mol\ CaCO_3}\right)=2.00\ g\ CaCO_3$$

$$混合物中\ CaCO_3\ 的百分含量=\frac{2.00\ g\ CaCO_3}{4.00\ g\ 混合物}\times100\%=50.0\%$$

11.63 某气体样品 5.00g 含有 CH_4 和 C_2H_4，在过量的氧气中燃烧生成 14.5gCO_2 和一些 H_2O，问乙烯的百分含量是多少。

解答 反应方程式为

$$C_2H_4+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O \qquad CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O$$

求出生成的 CO_2 的物质的量：14.5gCO_2/(44.0gCO_2/molCO_2)=0.330molCO_2

CO_2 物质的量可由反应的 C_2H_4 和 CH_4 的量来表达。令混合物中乙烯的质量为 x g，则甲烷为 $(5.00-x)$g。

$$由\ C_2H_4\ 生成的\ CO_2\ 的物质的量=\left(\frac{x\ g\ C_2H_4}{28.0\ g\ C_2H_4/mol}\right)\left(\frac{2\ mol\ CO_2}{mol\ C_2H_4}\right)=\frac{2x}{28.0}\ mol\ CO_2$$

$$由\ CH_4\ 生成的\ CO_2\ 的物质的量=\left(\frac{(5.00-x)\ g\ CH_4}{16.0\ g\ CH_4/mol}\right)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{mol\ CH_4}\right)=\frac{5.00-x}{16.0}mol\ CO_2$$

所以

$$\frac{2x}{28.0}\text{mol}+\frac{5.00-x}{16.0}\text{ mol}=0.330\text{ mol}$$

即　$$(0.0714x)+(0.312-0.0625x)=0.330$$

所以　$x=2.02\text{ g }C_2H_4$　则　$5.00-x=2.98\text{ g }CH_4$

故　$$C_2H_4\text{ 的百分含量}=\left(\frac{2.02\text{ g }C_2H_4}{5.00\text{ g 总量}}\right)(100\%)=40.4\%$$

11.2　限量

11.64　如何认识限量问题？

解答　两个(或更多)反应物的量给定。

11.65　对反应：$Ba(OH)_2+2HClO_3 \longrightarrow Ba(ClO_3)_2+2H_2O$，求 0.100mol $Ba(OH)_2$ 与 0.250mol $HClO_3$ 反应生成 H_2O 的物质的量。

解答　0.100mol$Ba(OH)_2$ 消耗 0.200mol$HClO_3$。$Ba(OH)_2$ 是限量反应物，所以此反应产生 0.200molH_2O。

11.66　当铜与过量的硫一起被加热生成 Cu_2S 时，问 100g 铜和 50g 硫反应生成多少克 Cu_2S？

解答　$$(100\text{ g Cu})\left(\frac{1\text{ mol Cu}}{63.5\text{ g Cu}}\right)\left(\frac{1\text{ mol }Cu_2S}{2\text{ mol Cu}}\right)\left(\frac{159\text{ g }Cu_2S}{\text{mol }Cu_2S}\right)=125\text{ g }Cu_2S$$

因硫过量，所以计算中没有用到硫的质量(即 50g)。

11.67　求 10.0g 碳与 100.0g 氯气反应生成 CCl_4 的质量，并问过量试剂还有多少没反应？

解答　先求出每种反应物的物质的量：

$$(10.0\text{ g C})\left(\frac{1\text{ mol C}}{12.0\text{ g C}}\right)=0.833\text{ mol C}\qquad(100.0\text{ g }Cl_2)\left(\frac{1\text{ mol }Cl_2}{70.9\text{ g }Cl_2}\right)=1.41\text{ mol }Cl_2$$

由 $C+2Cl_2 \longrightarrow CCl_4$　知 1mol C 需 2mol Cl_2，则 0.833mol C 需要：

$$(0.833\text{ mol C})\left(\frac{2\text{ mol }Cl_2}{1\text{ mol C}}\right)=1.67\text{ mol }Cl_2$$

然而，只有 1.41mol Cl_2，少于 1.67mol，所以碳过量，则 1.41mol Cl_2 需要：

$$(1.41\text{ mol }Cl_2)\left(\frac{1\text{ mol C}}{2\text{ mol }Cl_2}\right)=0.705\text{ mol C}$$

碳过量：　$$0.833-0.705=0.128\text{ mol}$$

这里 Cl_2 是限量试剂，决定产生的 CCl_4 的量

$$(1.41\text{ mol }Cl_2)\left(\frac{1\text{ mol }CCl_4}{2\text{ mol }Cl_2}\right)=0.705\text{ mol }CCl_4\quad(0.705\text{ mol }CCl_4)\left(\frac{153.8\text{ g }CCl_4}{\text{mol }CCl_4}\right)=108\text{ g }CCl_4$$

未反应的碳的质量为

$$(0.128\text{ mol C})\left(\frac{12.0\text{ g C}}{\text{mol C}}\right)=1.54\text{ g C}$$

11.68　对反应：$4Fe+3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$，4.80g O_2 燃烧 0.150mol 铁，求生成的 Fe_2O_3 的质量？反应结束后还剩多少克 Fe？反应结束后 O_2 剩多少克？

解答　现有$(4.80\text{ g }O_2)\left(\frac{1\text{ mol }O_2}{32.0\text{ g }O_2}\right)=0.150\text{ mol }O_2$

所需的 Fe 量为$(0.150\text{mol }O_2)\left(\frac{4\text{ mol Fe}}{3\text{ mol }O_2}\right)=0.200\text{ mol Fe}$

因此，Fe 是限量的，反应结束后没有 Fe 剩下

$$(0.150\text{ mol Fe})\left(\frac{3\text{ mol }O_2}{4\text{ mol Fe}}\right)\left(\frac{32.0\text{ g }O_2}{\text{mol }O_2}\right)=3.60\text{ g }O_2\text{(必需的)}$$

(现有的 4.80 g O_2)−(必需的 3.60 g O_2)=1.20 g 过量的 O_2

生成　$$(0.150\text{ mol Fe})\left(\frac{2\text{mol }Fe_2O_3}{4\text{ mol Fe}}\right)\left(\frac{159.7\text{ g }Fe_2O_3}{\text{mol }Fe_2O_3}\right)=12.0\text{ g }Fe_2O_3$$

11.69　求 2.00g $AgNO_3$ 与 4.00g KBr 的水溶液反应生成固体的质量。

解答　$$Ag^++Br^- \longrightarrow AgBr$$

$$(2.00\ g\ AgNO_3)\left(\frac{1\ mol\ AgNO_3}{169.9\ g\ AgNO_3}\right)=0.0118\ mol\ AgNO_3$$

$$(4.00\ g\ KBr)\left(\frac{1\ mol\ KBr}{119.0\ g\ KBr}\right)=0.0336\ mol\ KBr$$

$AgNO_3$ 是限量试剂

$$(0.0118\ mol\ AgNO_3)\left(\frac{1\ mol\ AgBr}{mol\ AgNO_3}\right)\left(\frac{187.8\ g\ AgBr}{mol\ AgBr}\right)=2.21\ g\ AgBr$$

11.70 点燃100g H_2 与100g O_2 的混合物生成 H_2O，反应为 $2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O$，问生成多少水？

解答 首先有必要知道哪一个反应物过量，解决这类问题最简单的方法是摩尔方法。

$$n(H_2)=\frac{100\ g}{2.02\ g/mol}=49.5\ mol\ H_2 \quad n(O_2)=\frac{100\ g}{32.0\ g/mol}=3.13\ mol\ O_2$$

若所有 H_2 都反应，则需 $\frac{1}{2}(49.5)=24.8\ mol\ O_2$。

很明显，H_2 过量，O_2 是限量反应物。计算应以 O_2 的量为准，求出实际参加反应的物质的量

$$n(H_2O)=2n(O_2)=2\times3.13=6.26\ mol\ H_2O$$

$$m(H_2O)=(6.26mol)(18.0g/mol)=113g\ H_2O$$

消耗的 H_2 的量为 $(6.26mol)(2.02g/mol)=12.6g$

反应后混合物中除113g H_2O 外，还有未反应的87.4g H_2。

11.71 (a)求1.33g P_4 和5.07g O_2 反应生成 P_4O_{10} 的质量？

(b)求4.07g P_4 与2.01g O_2 反应生成 P_4O_6 的质量。

解答 (a)现有

$$(1.33\ g\ P_4)\left(\frac{1\ mol\ P_4}{123.9\ g\ P_4}\right)=0.0107\ mol\ P_4 \quad 和 \quad (5.07\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)=0.158\ mol\ O_2$$

由配平后的方程式知0.0107mol P_4 需 O_2 为

$$(0.0107\ mol\ P_4)\left(\frac{5\ mol\ O_2}{mol\ P_4}\right)=0.0535\ mol\ O_2$$

因此 O_2 过量，P_4 是限量试剂，所以生成的 P_4O_{10} 质量为

$$(0.0107\ mol\ P_4)\left(\frac{1\ mol\ P_4O_{10}}{mol\ P_4}\right)\left(\frac{283.9\ g\ P_4O_{10}}{mol\ P_4O_{20}}\right)=3.05\ g$$

(b) 4.60 g P_4O_6

11.72 求2.00g Na_2SO_4 溶液与3.00g$BaCl_2$ 溶液混合反应生成 $BaSO_4$ 的质量。

解答

$$Na_2SO_4+BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4(s)+2NaCl$$

$$(2.00\ g\ Na_2SO_4)\left(\frac{1\ mol\ Na_2SO_4}{142\ g\ Na_2SO_4}\right)=0.0141\ mol\ Na_2SO_4$$

$$(3.00\ g\ BaCl_2)\left(\frac{1\ mol\ BaCl_2}{208.2\ g\ BaCl_2}\right)=0.0144\ mol\ BaCl_2$$

现有0.0141mol Na_2SO_4 和0.0144mol $BaCl_2$。由方程式知它们以1∶1的物质的量比反应，所以 $BaCl_2$ 过量，Na_2SO_4 是限量试剂，因此后面的计算以0.0141mol Na_2SO_4 为准：

$$(0.0141\ mol\ Na_2SO_4)\left(\frac{1\ mol\ BaSO_4}{1\ mol\ Na_2SO_4}\right)\left(\frac{233.4\ g\ BaSO_4}{mol\ BaSO_4}\right)=3.29\ g\ BaSO_4$$

11.73 1.00g 辛烷 C_8H_{18} 与1.00kg O_2 反应生成多少CO?

解答 现有

$$(1.00\ kg\ C_8H_{18})\left(\frac{1000\ g}{kg}\right)\left(\frac{1\ mol\ C_8H_{18}}{114\ g\ C_8H_{18}}\right)=8.77\ mol\ C_8H_{18}$$

$$(1.00\ kg\ O_2)\left(\frac{1000\ g}{kg}\right)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)=31.25\ mol\ O_2$$

$$2C_8H_{18}+17O_2 \longrightarrow 16CO+18H_2O$$

所需 O_2 为

$$(8.77\ mol\ C_8H_{18})\left(\frac{17\ mol\ O_2}{2\ mol\ C_8H_{18}}\right)=74.5\ mol\ O_2$$

因此 O_2 是限量反应物。则生成的CO为

$$(31.25\ \text{mol O}_2)\left(\frac{16\ \text{mol CO}}{17\ \text{mol O}_2}\right)\left(\frac{28.0\ \text{g CO}}{\text{mol CO}}\right)=824\ \text{g CO}$$

11.74 求2.00g P_4 在2.00g O_2 中燃烧生成 P_4O_6 和 P_4O_{10} 的质量各为多少？已知反应结束后，没有 P_4 或 O_2 剩下。

解答 $P_4+5O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$ 　 $P_4+3O_2 \longrightarrow P_4O_6$

$$(2.00\ \text{g P}_4)\left(\frac{1\ \text{mol P}_4}{123.88\ \text{g}}\right)=0.0161\ \text{mol P}_4 \quad (2.00\ \text{g O}_2)\left(\frac{1\ \text{mol O}_2}{32.0\ \text{g}}\right)=0.0625\ \text{mol O}_2$$

P_4 全部生成 P_4O_{10}，需5(0.0161mol)＝0.0805mol O_2，可见 O_2 不够。

因而有（0.0161mol P_4）(3molO_2/mol P_4)＝0.0483 mol O_2 用来制 P_4O_6

还有0.0142mol O_2 未反应，这部分 O_2 参加反应：$P_4O_6+2O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$

因而生成：

$$(0.0142\ \text{mol O}_2)\left(\frac{1\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}}{2\ \text{mol O}_2}\right)=0.00710\ \text{mol P}_4\text{O}_{10}$$

形成的0.0161mol P_4O_6 当中，0.00710mol转变为 P_4O_{10}，还剩0.0090mol。

$$(0.00710\ \text{mol P}_4\text{O}_{10})\left(\frac{284\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=2.02\ \text{g P}_4\text{O}_{10} \quad (0.0090\ \text{mol P}_4\text{O}_6)\left(\frac{220\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=1.98\ \text{g P}_4\text{O}_6$$

11.75 1.00t CS_2 和2.00t Cl_2 的混合物通过某一热反应管发生反应：

$$CS_2+3Cl_2 \longrightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

(a)当限量反应物完全反应时，生成多少 CCl_4？

(b)哪一个反应物过量？过量多少？

解答 (a)吨的比与克的比相等，所以解本题以克为单位。

$$(1.00\ \text{g CS}_2)\left(\frac{1\ \text{mol CS}_2}{76.0\ \text{g CS}_2}\right)\left(\frac{3\ \text{mol Cl}_2}{\text{mol CS}_2}\right)\left(\frac{71.0\ \text{g Cl}_2}{\text{mol Cl}_2}\right)=2.80\ \text{g Cl}_2\text{（必须的）}$$

现有2.00g Cl_2，所以 Cl_2 是限量反应物。

$$(2.00\ \text{g Cl}_2)\left(\frac{1\ \text{mol Cl}_2}{71.0\ \text{g Cl}_2}\right)\left(\frac{1\ \text{mol CCl}_4}{3\ \text{mol Cl}_2}\right)\left(\frac{154\ \text{g CCl}_4}{\text{mol CCl}_4}\right)=1.45\ \text{g CCl}_4$$

可见，生成 CCl_4 1.45t。

(b)

$$(2.00\ \text{g Cl}_2)\left(\frac{1\ \text{mol Cl}_2}{71.0\ \text{g Cl}_2}\right)\left(\frac{1\ \text{mol CS}_2}{3\ \text{mol Cl}_2}\right)\left(\frac{76.0\ \text{g CS}_2}{\text{mol CS}_2}\right)=0.714\ \text{g CS}_2\text{（消耗的）}$$

（原有1.00g CS_2）－（消耗0.714g）＝0.286g CS_2（过量）

CS_2 过量0.286 t。

11.76 反应 $2Al+3MnO \longrightarrow Al_2O_3+3Mn$ 可进行至限量反应物全消耗掉，加热110g Al和200g MnO的混合物使此反应发生，问哪个反应物过量？过量多少？

解答 现有

$$(110\ \text{g Al})\left(\frac{1\ \text{mol Al}}{27.0\ \text{g Al}}\right)=4.07\ \text{mol Al}$$

$$(200\ \text{g MnO})\left(\frac{1\ \text{mol MnO}}{70.9\ \text{g MnO}}\right)=2.82\ \text{mol MnO}$$

因现有的Al/MnO物质的量比大于方程式中对应系数比(2/3)，所以Al过量。

$$(2.82\ \text{mol MnO})\left(\frac{2\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol MnO}}\right)\left(\frac{27.0\ \text{g Al}}{\text{mol Al}}\right)=50.8\ \text{g Al（必需的）}$$

$$(100.0\ \text{g})-(50.8\ \text{g})=49.2\ \text{g Al（过量的）}$$

11.77 求100g Na_2CO_3 与100g HCl反应生成的NaCl的量，并求过量试剂过量多少克？

解答 现有

$$(100\ \text{g Na}_2\text{CO}_3)\left(\frac{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{106\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}\right)=0.943\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$(100\ \text{g HCl})\left(\frac{1\ \text{mol HCl}}{36.5\ \text{g HCl}}\right)=2.74\ \text{mol HCl}$$

$$Na_2CO_3+2HCl \longrightarrow 2NaCl+CO_2+H_2O$$

$$(0.943\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3)\left(\frac{2\text{mol HCl}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3}\right)=1.89\ \text{mol HCl（必须的量）}$$

可见HCl过量，所以NaCl的量基于限量反应物 Na_2CO_3 的量。

$$(0.943\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3)\left(\frac{2\ \text{mol NaCl}}{1\text{mol Na}_2\text{CO}_3}\right)\left(\frac{58.5\ \text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}}\right)=110\ \text{g NaCl}$$

HCl 过量：(2.74 mol)－(1.89 mol)＝0.85 mol

$$(0.85\ \text{mol HCl})\left(\frac{36.5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}}\right)=31\ \text{g HCl}$$

11.78 2.00g K 与 3.00g Cl_2 反应生成多少 KCl?

解 现有 $$(2.00\ \text{g K})\left(\frac{1\ \text{mol K}}{39.1\ \text{g K}}\right)=0.0512\ \text{mol K}$$

$$(3.00\ \text{g Cl}_2)\left(\frac{1\ \text{mol Cl}_2}{70.9\ \text{g Cl}_2}\right)=0.0423\ \text{mol Cl}_2$$

$$2K+Cl_2 \longrightarrow 2KCl$$

0.0512mol K 需：

$$(0.0512\ \text{mol K})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}_2}{2\ \text{mol K}}\right)=0.0256\ \text{mol Cl}_2$$

因此，Cl_2 过量

$$(0.0512\ \text{mol K})\left(\frac{1\ \text{mol KCl}}{\text{mol K}}\right)\left(\frac{74.5\ \text{g KCl}}{\text{mol KCl}}\right)=3.81\ \text{g KCl}$$

11.79 20g Li 与 30g O_2 反应，计算生成的 Li_2O 的量。Li 和 O_2 哪个过量？过量多少克？

解 $$4Li+O_2 \longrightarrow 2Li_2O$$

$$(20.0\ \text{g Li})\left(\frac{1\ \text{mol Li}}{6.94\ \text{g Li}}\right)=2.88\ \text{mol Li} \quad (30.0\ \text{g O}_2)\left(\frac{1\ \text{mol O}_2}{32.0\ \text{g O}_2}\right)=0.938\ \text{mol O}_2\text{（现存量）}$$

$$(2.88\ \text{mol Li})\left(\frac{1\ \text{mol O}_2}{4\ \text{mol Li}}\right)=0.720\ \text{mol O}_2\text{（必须量），因此 O}_2\text{ 过量。}$$

$$\text{过量的 O}_2=(0.938\ \text{mol})-(0.720\ \text{mol})=(0.218\ \text{mol})\left(\frac{32.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=7.00\ \text{g O}_2\text{（过量）}$$

$$(2.88\ \text{mol Li})\left(\frac{1\ \text{mol Li}_2\text{O}}{2\ \text{mol Li}}\right)\left(\frac{29.9\ \text{g Li}_2\text{O}}{\text{mol Li}_2\text{O}}\right)=43.0\ \text{g Li}_2\text{O}$$

11.80 多少毫升 0.200mol/L NaOH 完全被 100mL 0.250mol/L H_2SO_4 中和？

解 $$(100\ \text{mL H}_2\text{SO}_4)\left(\frac{0.250\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{\text{mL H}_2\text{SO}_4}\right)\left(\frac{2\ \text{mmol NaOH}}{\text{mmol H}_2\text{SO}_4}\right)\left(\frac{1\ \text{mL NaOH}}{0.200\ \text{mmol NaOH}}\right)$$

$$=250\ \text{mL NaOH}$$

11.81 杀虫剂 DDT 由下列反应制得：

CCl_3CHO(三氯乙醛)$+2C_6H_5Cl$(氯苯)$\longrightarrow(ClC_6H_4)_2CHCCl_3(DDT)+H_2O$

100 lb CCl_3CHO 与 100 lb 氯苯反应，生成多少 DDT？已知完全反应且没有副反应或损失。

解 $$(100\ \text{g CCl}_3\text{CHO})\left(\frac{1\ \text{mol CCl}_3\text{CHO}}{147.5\ \text{g CCl}_3\text{CHO}}\right)\left(\frac{2\ \text{mol C}_6\text{H}_5\text{Cl}}{\text{mol CCl}_3\text{CHO}}\right)\left(\frac{112.5\ \text{g C}_6\text{H}_5\text{Cl}}{\text{mol C}_6\text{H}_5\text{Cl}}\right)$$

$$=153\ \text{g C}_6\text{H}_5\text{Cl（需要量）}$$

因为现只有 100g C_6H_5Cl，所以 C_6H_5Cl 是限量反应物。

$$(100\ \text{g C}_6\text{H}_5\text{Cl})\left(\frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_5\text{Cl}}{112.5\ \text{g C}_6\text{H}_5\text{Cl}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol DDT}}{2\ \text{mol C}_6\text{H}_5\text{Cl}}\right)\left(\frac{353.7\ \text{g DDT}}{\text{mol DDT}}\right)=157\ \text{g DDT}$$

生成 157 lb DDT。

11.82 Al 还原 Cr_2O_3 是通过点燃适量的某种熔丝使反应定量进行的，反应为

$$2Al+Cr_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3+2Cr$$

(a) 5.0kgAl 和 20.0kgCr_2O_3 的混合物在反应温度下能生成多少金属铬？

(b) 反应结束时，哪种反应物剩下？剩多少？

解 $$\frac{(5.0\times10^3\ \text{g Al})(1\ \text{mol Al}/27\text{g Al})}{(20.0\times10^3\ \text{g Cr}_2\text{O}_3)(1\ \text{mol Cr}_2\text{O}_3/152\ \text{g Cr}_2\text{O}_3)}=1.41\ \text{mol Al/mol Cr}_2\text{O}_2\text{（现存量）}$$

因为要求：2mol Al/mol Cr_2O_3，所以 Al 是限量反应物。

$$\text{(a)}(5.0\times10^3\ \text{g Al})\left(\frac{1\ \text{mol Al}}{27.0\ \text{g Al}}\right)\left(\frac{2\ \text{mol Cr}}{2\ \text{mol Al}}\right)\left(\frac{52.0\ \text{g Cr}}{\text{mol Cr}}\right)=9.6\times10^3\ \text{g Cr}=9.6\ \text{kg Cr}$$

$$\text{(b)}(5.0\times10^3\ \text{g Al})\left(\frac{1\ \text{mol Al}}{27.0\ \text{g Al}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Cr}_2\text{O}_3}{2\ \text{mol Al}}\right)\left(\frac{152\ \text{g Cr}_2\text{O}_3}{\text{mol Cr}_2\text{O}_2}\right)=14.1\ \text{kg Cr}_2\text{O}_2\text{（需要量）}$$

(20.0 kg Cr_2O_3 现存的)－(14.1 kg Cr_2O_2 消耗的)＝5.9 kg Cr_2O_3(过量的)

11.83 金属锌可以把银从银盐溶液中置换出来，反应为 $Zn+2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+}+2Ag$。将某锌片50g放入到一个100L含3.0g$Ag^+$/L的桶中，问：

(a) 哪个反应物被完全消耗掉？

(b) 另一个反应物剩下多少未反应？

解答

$$\left(\frac{3.0\ g}{L}\right)(100\ L)=(300\ g\ Ag^+)\left(\frac{1\ mol\ Ag^+}{107.9\ g\ Ag^+}\right)=2.8\ mol\ Ag^+$$

$$(50\ g\ Zn)\left(\frac{1\ mol\ Zn}{65.4\ g\ Zn}\right)=0.76\ mol\ Zn$$

(a) 因为 Ag^+/Zn 的物质的量之比(2.8/0.76)大于反应方程式中要求的对应物质的量之比(2/1)，所以 Ag^+ 过量，Zn被完全消耗掉。

(b) $(0.76\ mol\ Zn)\left(\frac{2\ mol\ Ag^+}{mol\ Zn}\right)=1.5\ mol\ Ag^+$（消耗量）

故剩下 $[(2.8\ mol)-(1.5\ mol)]\left(\frac{107.9\ g\ Ag^+}{mol\ Ag^+}\right)=140\ g\ Ag^+$

11.84 碳与氧气反应生成CO或CO_2依赖于每摩尔碳被提供的氧气的量。求100g O_2与以下量的碳反应生成产物的物质的量。(a) 10.0g碳　(b)100g碳　(c)60.0g碳

解答

$$(100\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)=3.125\ mol\ O_2$$

(a) $(10.0\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=0.833\ mol\ C$

即使生成CO_2，所给O_2也是过量的。

$$(0.833\ mol\ C)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{mol\ C}\right)=0.833\ mol\ CO_2$$

(b)100g碳的摩尔数为8.33mol，所以即使生成CO，所给的碳也是过量的。

$$(3.125\ mol\ O_2)\left(\frac{2\ mol\ CO}{mol\ O_2}\right)=6.25\ mol\ CO$$

(c) $(60.0\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=5.00\ mol\ C$

所以氧气完全生成CO则O_2过量，完全生成CO_2则O_2不足，因此产物中既有CO，又有CO_2。此题可通过同时发生的方程式来解，或假定：首先所有碳转化为CO，然后过量的O_2氧化一部分CO生成CO_2。

5.00mol碳需2.50mol O_2，反应生成5.00mol CO，O_2过量0.625mol，这些剩下的O_2与1.25mol CO反应($CO+1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$)生成1.25mol CO_2，剩3.75mol CO未被继续氧化。

11.3 溶质浓度与物理单位

11.85 如何制备0.030g/mL的$AgNO_3$溶液60mL？

解答 因为1mL溶液中含0.030g $AgNO_3$，则60mL溶液中含

$$(0.030g/mL)(60mL)=1.8g\ AgNO_3$$

因而，溶解1.8g $AgNO_3$于约50mL的水中，然后滴加水至体积为60mL，完全搅拌使均匀(注：60mL是溶液的最终体积，不是制这种溶液所用水的体积)。

11.86 生产3.2g NaCl需多少克质量分数为5.0%的NaCl溶液？

解答 因为100g5.0% NaCl溶液中含有5.0g NaCl，所以1g NaCl对应的溶液质量为100/5.0 g；3.2g NaCl对应的溶液质量为　(3.2)(100/5.0)=64 g。

或通过比例求：令所需溶液质量为x克，则

$$5.0g\ NaCl/(100g溶液)=3.2g\ NaCl/x\quad 解得：x=64\ g溶液$$

或通过定量系数求：

$$(3.2g\ NaCl)(100g溶液/5.0g\ NaCl)=64g溶液$$

11.87 求5.00mL质量分数为37.23%的浓盐酸(密度为1.19g/mL)所含无水HCl的质量？

解答 5.00mL溶液的质量：(5.00mL)(1.19g/mL)=5.95g

溶液的HCl质量分数为37.23%，因此5.95g溶液中无水HCl的质量为

$$(0.3723)(5.95g)=2.22g$$

11.88 计算含 40.0g 纯 H_2SO_4 的浓硫酸的体积，已知浓硫酸的密度为 1.84g/mL，含 H_2SO_4 质量分数为 98.0%。

解答 1mL 溶液质量为 1.84g，含(0.98)(1.84g)＝1.80g 纯 H_2SO_4，因而与 40.0g H_2SO_4 对应的浓硫酸体积为

$$(40.0/1.80)(1\text{mL 溶液})=2.22\text{mL 溶液}$$

11.89 浓度为 40mg/mL 的 $AgNO_3$ 溶液稀释到何种程度后达到 16mg/mL 的浓度？

解答 令 1mL 原溶液稀释到 VmL 后，浓度达到 16mg $AgNO_3$/mL。因溶质的量稀释前后不变，所以有 $V_1\times c_1=V_2\times c_2$ 即 $(1\text{mL})(40\text{mg/mL})=V(16\text{mg/mL})$

解得 $V=2.5$mL 原溶液应稀释到体积为 2.5mL。

• 第二种方法

每毫升稀释后的溶液溶质的量为每毫升稀释前溶液溶质的量的 16/40，因此(40/16)mL＝2.5mL 稀释后溶液与 1mL 稀释前的溶液所含溶质的量相等。注意：2.5mL 不是指要滴加的水的体积而是滴加水到 1mL 原始溶液后所得溶液的体积。常用稀释公式计算溶液的总体积。如果稀释不引起体积收缩或膨胀的话，则此题每毫升原始溶液需滴加的水为 1.5mL。

11.90 制备 100cm³ 质量分数为 20.0%，密度为 1.14g/cm³ 的 H_2SO_4 溶液，需多少密度为 1.84g/cm³ 质量分数为 98.0%的浓硫酸来加水稀释？

解答 首先将浓度由质量表示转为由体积表示，目的是应用稀释公式。

每立方厘米 20.0%硫酸中 H_2SO_4 的质量＝$(0.2000)(1.14\text{g/cm}^3)=0.228\text{g/cm}^3$

每立方厘米 98.0%硫酸中 H_2SO_4 的质量＝$(0.980)(1.84\text{g/cm}^3)=1.80\text{g/cm}^3$

令制备 100 cm³ 20.0%硫酸所需的 98.0%硫酸的体积为 V

则由　　$V_1\times c_1=V_2\times c_2$　即　$(100\text{ cm}^3)(0.228\text{g/cm}^3)=V(1.80\text{g/cm}^3)$

解得所需浓硫酸体积为　$V=12.7\text{ cm}^3$

11.91 制备 100mL 浓度为 70mg/mL 的 NH_4Cl 溶液需 NH_4Cl 多少克？

解答
$$(100\text{ mL})\left(\frac{70\text{ mg}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{10^{-3}\text{ g}}{\text{mg}}\right)=7.0\text{ g}$$

11.92 多少克质量分数为 37.9%的浓盐酸中的 HCl 质量为 5.00g？

解答
$$(5.00\text{ g HCl})\left(\frac{100\text{ g 溶液}}{37.9\text{ g HCl}}\right)=13.2\text{ g 溶液}$$

11.93 制备 100.0g 质量分数为 19.7%的 NaOH 溶液各需多少克 NaOH 和 H_2O？

解答
$$(100.0\text{ g 溶液})\left(\frac{19.7\text{ g NaOH}}{100\text{ g 溶液}}\right)=19.7\text{ g NaOH}$$

$$(100.0\text{ g})-(19.7\text{ g})=80.3\text{ g 水}$$

11.94 计算 100g 密度为 1.20g/mL 的氢氧化钠体积为多少毫升？

解答
$$(100\text{ g 溶液})\left(\frac{1\text{ mL}}{1.20\text{ g}}\right)=83.3\text{ mL}$$

11.95 求密度为 1.11g/mL，质量分数为 19%的稀硝酸中含 10gHNO_3 的体积为多少？

解答
$$(10\text{ g HNO}_3)\left(\frac{100\text{ g 溶液}}{19\text{ g HNO}_3}\right)\left(\frac{1\text{ mL 溶液}}{1.11\text{ g 溶液}}\right)=47\text{ mL}$$

11.96 将氨气通入到水中，生成密度为 0.93g/cm³，NH_3 含量为 18.6%的溶液，问每立方厘米此溶液中 NH_3 的质量。

解答
$$\left(\frac{0.93\text{ g}}{1\text{ cm}^3\text{溶液}}\right)\left(\frac{18.6\text{ g NH}_3}{100\text{ g 溶液}}\right)=0.17\text{ g/cm}^3$$

11.97 氯化氢气体通入到水中，生成密度为 1.12g/mL，HCl 质量分数为 30.5%的溶液，问此溶液的 HCl 浓度为多少？

解答
$$\left(\frac{30.5\text{ g HCl}}{100\text{ g 溶液}}\right)\left(\frac{1.12\text{ g 溶液}}{\text{mL 溶液}}\right)=0.342\text{ g HCl/mL 溶液}$$

11.98 求 4℃，100cm³ 纯水能配制密度为 1.175g/cm³，质量分数为 34.4%的盐酸多少立方厘米？

解答 34.4% HCl(在水中)即$\frac{34.4\ g\ HCl}{100\ g\ 总量}$或$\frac{34.4\ g\ HCl}{65.6\ g\ 水}$或$\frac{65.6\ g\ 水}{100\ g\ 总量}$

所以 $$(100\ cm^3水)\left(\frac{1.000\ g\ 水}{cm^3水}\right)\left(\frac{100\ g\ 溶液}{65.6\ g\ 水}\right)\left(\frac{1\ cm^3溶液}{1.175\ g\ 溶液}\right)=130\ cm^3$$

11.99 除去布或皮革上油污的某一效果极好的溶液组成如下：CCl_4 80%(体积比)，石油醚 16%，戊醇 4%。问制备 75mL 此种去污溶液各需多少毫升以上三种物质(假定混合不影响体积)？

解答 $(75mL)(0.80)=60\ mL\ CCl_4$　$(75\ mL)(0.16)=12\ mL$ 石油醚

$(75\ mL)(0.04)=3\ mL$ 戊醇

11.100 1L 牛奶重 1.032kg，此牛奶含有 4.0%(体积分数)密度为 $865kg/cm^3$ 的乳脂，求脱脂牛奶的密度。

解答 以 $1.0m^3$ 牛奶为基准。

$$乳脂的质量=(0.040\ m^3)(865\ kg/m^3)=35\ kg$$

$$脱脂牛奶的质量=\left(\frac{1.032\ kg}{L}\right)10^3L-(35\ kg)=997\ kg\qquad 体积=0.96\ m^3$$

故密度$=\frac{997\ kg}{0.96\ m^3}=1040\ kg/m^3$

11.101 制备一种苯溶性的水泥：在铁锅里熔化 49g 树脂，再加入紫胶和蜂蜡各 28g。问制备 75kg 这种水泥各需多少上述物质？

解答 49kg 树脂+28kg 紫胶+28kg 蜂蜡=105kg

$$(75\ kg\ 总量)\left(\frac{49\ kg\ 树脂}{105\ kg\ 总量}\right)=35\ g\ 树脂\qquad (75\ kg\ 总量)\left(\frac{28\ kg\ 紫胶}{105\ kg\ 总量}\right)=20\ kg\ 紫胶$$

所需蜂蜡的质量也等于 20kg。

11.102 某 NaCl 溶液浓度为 75mg/mL，稀释到何种程度后浓度达到 15mg/mL？

解答 浓度减少到 1/5(而溶质的量不变)，因此溶液体积一定增大到 5 倍。将原始溶液稀释到体积为原来体积的 5 倍。

11.103 制备 1.5L 浓度为 20mg/mL 的 Co^{2+} 溶液需浓度为 100mg/mL 的 Co^{2+} 溶液多少毫升？

解答 $$V_2=\frac{c_1V_1}{c_2}=\frac{(1500\ mL)(20\ mg/mL)}{100\ mg/mL}=300\ mL$$

11.104 制备 $150cm^3$ 质量分数为 30.0%，密度为 $0.957g/cm^3$ 的乙醇，需用质量分数为 95.0%，密度为 $0.809g/cm^3$ 的乙醇的体积为多少？

解答 $(150cm^3\ 溶液)(0.957g\ 溶液/cm^3\ 溶液)(30.0g\ 乙醇/100g\ 溶液)=43.1g$ 乙醇

$(43.1g\ 乙醇)(100g\ 溶液/95.0g\ 乙醇)(1cm^3\ 溶液/0.809g\ 溶液)=56.1cm^3$

11.105 制备 50.0mL 浓度为 70.0mg/mL 的 Na^+ 水溶液需称多少 $NaNO_3$？

解答 50.0mL 溶液中 Na^+ 的质量$=(50.0mL)(70.0mg/mL)=3500mg=3.5g$

$NaNO_3$ 的分子量为 85.0，Na 的原子量为 23.0，所以 85.0g $NaNO_3$ 中 Na^+ 的质量为 23.0g。

则　1g Na^+ 对应的 $NaNO_3$ 为 85.0/23.0 g。

所以 35.0g Na^+ 对应的 $NaNO_3$ 的质量为

$$(3.50)(85.0/23.0)=12.9g$$

或直接应用定量系数：

$$x\ g\ NaNO_3=(50.0\ mL\ 溶液)\left(\frac{70.0\ mg\ Na^+}{1\ mL\ 溶液}\right)\left(\frac{85.0\ g\ NaNO_3}{23.0\ g\ Na^+}\right)\left(\frac{1\ g}{1000\ mg}\right)=12.9\ g\ NaNO_3$$

11.106 制备 50.0mL 浓度为 40.0mg/mL 的 Al^{3+} 溶液需用 $Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$ 多少？

解答 50.0ml 溶液中 Al^{3+} 的质量$=(50.0mL)(40.0mg/mL)=2000mg=2.00g$

$$M_{Al}=27g/mol\quad M_{Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O}=666g/mol$$

$$x\ g\ Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O=(2.00\ g\ Al^{3+})\left(\frac{666\ g\ Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O}{54.0\ g\ Al^{3+}}\right)=24.7\ g\ Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$$

组成完全相同的此溶液也可由适量的无水 $Al_2(SO_4)_3$ 制得。

为了算出这个合适的量，用 $Al_2(SO_4)_3$ 的分子量342代替666进行计算。实验者将发现，与水合物 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 相比，需加更多的水来由无水盐 $Al_2(SO_4)_3$ 制备50.0mL此溶液。总之，水合盐仅在晶态上与无水盐不同，在溶液中水合物中的水和溶剂水不可区分。

11.107　你如何用 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和纯水来制备50g12.0%的 $BaCl_2$ 溶液？

解答　12.0% $BaCl_2$ 溶液中，每100g溶液中含 $BaCl_2$ 12.0g，则6.0g $BaCl_2$ 对应溶液为50g。

$BaCl_2$ 的分子量为208g/mol，$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 的分子量为244g/mol，因此

244g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 中 $BaCl_2$ 208g，　则1g $BaCl_2$ 对应 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 为244/208 g。

所以，6.0 $BaCl_2$ 对应 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 为(6.0)(244/208)－7.0 g。

故可通过溶解7.0g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 于43g(43ml)水中制得 $BaCl_2$ 溶液。

11.108　制备浓度与每100mL含3.78g NaCl的溶液所含 Cl^- 浓度相等的体积为250mL的 $BaCl_2$ 溶液，需多少克 $BaCl_2$？

解答　$\left(\frac{3.78\text{ g NaCl}}{100\text{ mL}}\right)\left(\frac{1\text{ mol Cl}^-}{58.5\text{ g NaCl}}\right)\left(\frac{1\text{ mol BaCl}_2}{2\text{ mol Cl}^-}\right)\left(\frac{208\text{ g BaCl}_2}{\text{mol BaCl}_2}\right)=0.0672\text{ g BaCl}_2/\text{mL}$

$$(250\text{ mL})\left(\frac{0.0672\text{ g}}{\text{mL}}\right)=16.8\text{ g BaCl}_2$$

11.109　将4.00g硫酸溶液用水稀释，加入过量 $BaCl_2$，生成的 $BaSO_4$ 沉淀经洗涤、烘干后称重为4.08g，问原始硫酸溶液中 H_2SO_4 的质量分数是多少？

解答

$$H_2SO_4+BaCl_2 \longrightarrow 2HCl+BaSO_4$$

首先求生成4.08g $BaSO_4$ 沉淀所需 H_2SO_4 的质量。

由方程式知1mol $BaSO_4$(233.4g)需1mol H_2SO_4(98.08g)，因此4.08g $BaSO_4$ 需

$$\left(\frac{4.08\text{ g BaSO}_4}{233.4\text{ g BaSO}_4}\right)(98.08\text{ g H}_2\text{SO}_4)=1.72\text{ g H}_2\text{SO}_4$$

所以，H_2SO_4 的质量分数 $=\frac{m_{H_2SO_4}}{m_{溶液}}=1.72/4.00=0.430=43.0\%$

11.110　制备1.00L浓度为20.0g/L的 Cr^{3+} 溶液需多少 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$？

解答

$(1.00\text{ L})\left(\frac{20.0\text{ g Cr}^{3+}}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{ mol Cr}^{3+}}{52.0\text{ g Cr}^{3+}}\right)\left(\frac{1\text{ mol 化合物}}{\text{mol Cr}^{3+}}\right)\left(\frac{266.4\text{ g 化合物}}{\text{mol 化合物}}\right)=102\text{ g 化合物}$

11.111　制备500cm³浓度为10.0mg (CO_3^{2-})/cm³ 的某溶液需多少克 Na_2CO_3？

解答

$(500\text{ cm}^3)\left(\frac{10.0\text{ mg CO}_3^{2-}}{\text{cm}^3}\right)\left(\frac{1\text{ g}}{10^3\text{ mg}}\right)\left(\frac{1\text{ mol CO}_3^{2-}}{60.0\text{ g CO}_3^{2-}}\right)\left(\frac{1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol CO}_3^{2-}}\right)\left(\frac{106\text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3}\right)$

$=8.83\text{ g Na}_2\text{CO}_3$

11.112　多少毫升浓度为40.0g/L的 $CaCl_2$ 溶液恰与0.642g纯 Na_2CO_3 完全反应？已知反应生成 $CaCO_3$。

解答

$$Na_2CO_3+CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3+2NaCl$$

$(0.642\text{ g Na}_2\text{CO}_3)\left(\frac{1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106\text{ g Na}_2\text{CO}_3}\right)\left(\frac{1\text{ mol CaCl}_2}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3}\right)\left(\frac{111\text{ g CaCl}_2}{\text{mol CaCl}_2}\right)\left(\frac{1\text{L}}{40.0\text{ g}}\right)\left(\frac{10^3\text{ mL}}{\text{L}}\right)$

$=16.8\text{ mL}$

11.113　制备100g 5.0%的 $CaCl_2$ 溶液需称取多少 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 和水各多少克？

解答　$(100\text{g 溶液})\left(\frac{5.0\text{ g CaCl}_2}{100\text{ g 溶液}}\right)\left(\frac{1\text{ mol CaCl}_2}{111\text{ g CaCl}_2}\right)\left(\frac{1\text{ mol 水合物}}{\text{mol CaCl}_2}\right)\left(\frac{219\text{ g 水合物}}{\text{mol 水合物}}\right)$

$=9.9\text{g CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$(100\text{g})-(9.9\text{g})=90.1\text{g 水}$$

11.4　物质的量浓度

11.114　多少毫升浓度为1.71mol/L的NaCl含0.20 mol NaCl？

解 $$体积=\frac{0.20\ mol\ NaCl}{1.71\ mol/L}=0.117\ L=117\ mL$$

11.115 用 84.0g NaOH(分子量=40g/mol)制备 3.0mol/L NaOH 溶液,问此溶液的体积是多少?

解 $$(84.0\ g\ NaOH)\left(\frac{1\ mol\ NaOH}{40.0\ g\ NaOH}\right)\left(\frac{1.0\ L}{3.0\ mol\ NaOH}\right)=0.70\ L$$

11.116 24.0g NaOH 溶于水后体积为 300mL,求此溶液的物质的量浓度?

解 $(24.0\ g\ NaOH)\left(\frac{1\ mol\ NaOH}{40.0\ g\ NaOH}\right)=0.600\ mol\ NaOH$　$M=\frac{0.600\ mol}{0.300\ L}=2.00\ mol/L$

11.117 求含糖 0.400mol,浓度为 2.50mol/L 的糖溶液的体积。

解 $$(0.400\ mol)\left(\frac{1\ L}{2.50\ mol}\right)=0.160\ L$$

11.118 求向 200mL 0.65mol/L HCl 中加入多少毫升水使浓度稀释到 0.20mol/L?

解 $(200\ mL\ HCl)\left(\frac{0.650\ mmol\ HCl}{mL}\right)=130\ mmol\ HCl$　$V_{终}=\frac{130\ mmol}{0.200\ mmol/mL}=650\ mL$

必须加水　$(650\ mL)-(200\ mL)=450\ mL$

11.119 多少体积的 1.00mol/L HCl 与多少体积的 0.250mol/L HCl 混合可制得 1.00L0.500mol/L 的 HCl?

解 令需 0.25mol/L HCl x L,则需 1.00mol/L HCl $(1.00-x)$L,所以:

$$x(0.25)+(1.00-x)(1.00)=(1.00)(0.500)$$

解得　$x=0.667L=667mL$ 的 0.25mol/L HCl

$1.00-x=0.333L=333mL$ 的 1.00mol/L HCl

11.120 求 200cm^3、CH_3OH 含量为 16.0g 溶液的物质的量浓度?

解 CH_3OH 的分子量是 32.0g/mol

$$物质的量浓度=\frac{n(溶质)}{溶液体积(L)}=\frac{\frac{16.0\ g}{32.0\ g/mol}}{0.200L}=2.50mol/L$$

11.121 制备 2.0 L Na^+ 浓度为 0.40mol/L 的溶液需 0.30mol/L Na_2SO_4 溶液多少升?

解 $$(2.0\ L)\left(\frac{0.40\ mol\ Na^+}{L}\right)\left(\frac{1\ mol\ Na_2SO_4}{2\ mol\ Na^+}\right)\left(\frac{1L}{0.30\ mol\ Na_2SO_4}\right)=1.3L$$

11.122 0.500mol/L $BaCl_2$ 溶液稀释到何种程度后浓度为 20.0mg Ba^{2+}/mL?

解 原始溶液每升含 0.500mol $BaCl_2$ 或 Ba^{2+}。0.500mol Ba^{2+} 的质量为

$$(0.500mol)(137.3g/mol)=68.6g\ Ba^{2+}$$

因而 0.500mol/L $BaCl_2$ 每升溶液中含有 68.6g Ba^{2+},或每毫升中含有 68.6mg Ba^{2+}。

如何将每毫升 68.6mg 的 Ba^{2+} 溶液稀释到浓度为 20.0mg/mL?

$$V_1\times c_1=V_2\times c_2$$

$$(1mL)(68.6mg/mL)=V(20.0mg/mL)$$

解得:$V=3.43mL$

所以将每毫升 0.500mol/L $BaCl_2$ 溶液加水稀释到体积为 3.43mL 即得。

11.123 向装有 2.0L 1.1mol/L HNO_3 的烧杯中加入 0.20moL HNO_3,再加入足量的水使最终溶液体积为 3.0L,求最终溶液浓度?

解 $$n=(0.20\ mol)+(2.0\ L)\left(\frac{1.1\ mol}{L}\right)=2.4\ mol$$

最终溶液浓度为$(2.4\ mol)/(3.0\ L)=0.80\ mol/L$

11.124 多少毫升 2.00mol/L $Pb(NO_3)_2$ 溶液中 Pb 重达 600mg?

解 1L 1.00mol/L $Pb(NO_3)_2$ 含有 1.00mol Pb^{2+},因而 1.00L 2.00mol/L 溶液中含有 2.00mol Pb^{2+},也即 414g Pb^{2+}/L 或 414mg Pb^{2+}/mL,因此与 600mg Pb^{2+} 对应的 2.00mol/L $Pb(NO_3)_2$ 的体积为

$$600mg/(414mg/mL)=1.45mL$$

11.125 制备1.00L 1.00mol/L 的$Pb(NO_3)_2$溶液需溶质多少克？每种离子的物质的量浓度是多少？

解答 1.00L 1.00mol/L 溶液中有1.00mol溶质，$Pb(NO_3)_2$的分子量为331.2；因此需要331.2g $Pb(NO_3)_2$。

1mol/L $Pb(NO_3)_2$溶液，Pb^{2+}的摩尔浓度为1mol/L，NO_3^-的摩尔浓度为2mol/L。

11.126 求下列每种溶液的物质的量浓度：

(a)18.0g/L $AgNO_3$溶液。

(b)12.00g/L $AlCl_3 \cdot 6H_2O$溶液。

$AgNO_3$的分子量为169.9g/mol，$AlCl_3 \cdot 6H_2O$的分子量为241.4g/mol。

解答 (a)$\frac{18.0\ g/L}{169.9\ g/mol}=0.106\ mol/L$

(b)$\frac{12.00\ g/L}{241.4\ g/mol}=0.0497\ mol/L=0.0497\ mol/L$

11.127 37.5g/L 的$Ba(MnO_4)_2$溶液的物质的量浓度是多少？每种离子的物质的量浓度是多少？

解答

$$\left(\frac{37.5\ g\ Ba(MnO_4)_2}{L}\right)\left(\frac{1\ mol\ Ba(MnO_4)_2}{375\ g\ Ba(MnO_4)_2}\right)=0.100\ mol/L$$

$$\left(\frac{0.100\ mol\ Ba(MnO_4)_2}{L}\right)\left(\frac{1\ mol\ Ba^{2+}}{mol\ Ba(MnO_4)_2}\right)=0.100\ mol/L$$

$$\left(\frac{0.100\ mol\ Ba(MnO_4)_2}{L}\right)\left(\frac{2\ mol\ MnO_4^-}{mol\ Ba(MnO_4)_2}\right)=0.200\ mol\ MnO_4^-/L$$

11.128 制备1.00mol/L $CaCl_2 \cdot 6H_2O$溶液1.00L，需多少克溶质？

解答

$$(1.00\ L)\left(\frac{1.00\ mol}{L}\right)\left(\frac{219\ g\ CaCl_2 \cdot 6H_2O}{mol}\right)=219\ g$$

11.129 100g NaCl溶于水后的溶液体积为1500cm³，问溶液物质的量浓度是多少？

解答

$$\left(\frac{100\ g\ NaCl}{1.500\ L}\right)\left(\frac{1\ mol\ NaCl}{58.5\ g\ NaCl}\right)=1.14\ mol/L$$

11.130 求下列溶液的物质的量浓度：

(a)166g/L KI溶液

(b)33.0g/200mL $(NH_4)_2SO_4$溶液

(c)12.5g/100mL $CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶液

(d)10.0mg/mL Al^{3+}溶液

解答 (a)$\left(\frac{166\ g\ KI}{L}\right)\left(\frac{1\ mol\ KI}{166\ g\ KI}\right)=\frac{1.00\ mol}{L}=1.00\ mol/L$

(b)$\left(\frac{33.0\ g\ (NH_4)_2SO_4}{0.200L}\right)\left(\frac{1\ mol\ (NH_4)_2SO_4}{132\ g\ (NH_4)_2SO_4}\right)=1.25\ mol/L$

(c)$\left(\frac{12.5\ g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O}{0.100\ L}\right)\left(\frac{1\ mol\ CuSO_4 \cdot 5H_2O}{250\ g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O}\right)=0.500\ mol/L$

(d)$\left(\frac{10.0\ mg\ Al^{3+}}{mL}\right)\left(\frac{1\ mmol\ Al^{3+}}{27.0\ mg\ Al^{3+}}\right)=0.370\ mmol/mL=0.370\ mol/L$

11.131 多少体积的0.200mol/L $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$溶液中含Ni^{2+} 500mg？

解答

$$(500\ mg\ Ni^{2+})\left(\frac{1\ mmol}{58.7\ mg}\right)\left(\frac{1\ mL}{0.200\ mmol}\right)=42.6\ mL$$

11.132 下列溶液中哪两个含有的H^+浓度几乎相等。

(1) 50 mL 0.10 mol/L HCl+25 mL H_2O

(2) 50 mL 0.10 mol/L HCl+50 mL H_2O

(3) 50 mL 0.10 mol/L H_2SO_4+25 mL H_2O

(4) 25 mL 0.10 mol/L H_2SO_4+50 mL H_2O

解答 (1)和(4)。(1)75mL溶液中有5.0mmol H^+；(2)100mL溶液中含H^+ 5.0mmol；(3)75mL溶液中含有H^+ 10 mmol；(4)75mL溶液中含H^+ 5.0mmol(假定H_2SO_4完全离子化)。

11.133 2.0L 3.0mol/L 蔗糖溶液与3.0L 2.5mol/L 蔗糖溶液混和，再用水稀释到10.0L，求最终所得溶液的浓度。

解 溶液1：　(2.0L)(3.0mol/L)=6.0mol 蔗糖

溶液2：　(3.0L)(2.5Mmol/L) =7.5mol 蔗糖

混合：　13.5mol 蔗糖

最终浓度：　13.5mol/10.0L=1.35mol/L

11.134 40.00mL 1.600mol/L HCl 与 60.00mL 2.00mol/L NaOH 溶液混和在一起，所得溶液中 Na^+、Cl^-、OH^- 的物质的量浓度各是多少？假定溶液总体积为100.00mL。

解 (40.00mL)(1.600mol/L HCl)产生 64.00mmol H^+ 和 64.00mmol Cl^-

(60.00mL)(2.000mol/L NaOH)产生 120.0mmol OH^- 和 120.0mmol Na^+

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

64.00mmol H^+ 与 64.00mmol OH^- 反应，溶液中还剩 56.0mmol OH^-。

$$\frac{56.0\ \text{mmol}\ OH^-}{100.0\ \text{mL}} = 0.560\ \text{mol/L}\ OH^- \qquad \frac{64.00\ \text{mmol}\ Cl^-}{100.0\ \text{mL}} = 0.640\ \text{mol/L}\ Cl^-$$

$$\frac{120.0\ \text{mmol}\ Na^+}{100\ \text{mL}} = 1.200\ \text{mol/L}\ Na^+$$

11.135 中和200mL 0.500mol/L NaOH 需多少体积的0.300mol/L H_2SO_4？

解
$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$(200\ \text{mL NaOH})\left(\frac{0.500\ \text{mmol NaOH}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{1\ \text{mmol}\ H_2SO_4}{2\ \text{mmol NaOH}}\right)\left(\frac{1\ \text{mL}\ H_2SO_4}{0.300\ \text{mmol}\ H_2SO_4}\right) = 167\ \text{mL}\ H_2SO_4$$

11.136 若20.0mL H_3PO_4 溶液完全中和40.0mL的0.0500mol/L $Ba(OH)_2$ 溶液，求此 H_3PO_4 的物质的量浓度？

解
$$[40.0\ \text{mL}\ Ba(OH)_2]\left(\frac{0.0500\ \text{mmol}\ Ba(OH)_2}{\text{mL}}\right)\left(\frac{2\ \text{mmol}\ H_3PO_4}{3\ \text{mmol}\ Ba(OH)_2}\right)$$
$$= 1.33\ \text{mmol}\ H_3PO_4$$

$$\frac{1.33\ \text{mmol}\ H_3PO_4}{20.0\ \text{mL}\ H_3PO_4} = 0.0667\ \text{mol/L}\ H_3PO_4$$

11.137 2.00L 的4.00mol/L NaCl 溶液与3.00L 1.50mol/L NaCl 溶液混和，再加水稀释到溶液体积为10.0L，求最终 NaCl 溶液的浓度？

解
(2.00 L)(4.00 mol/L)=8.00 mol

(3.00 L)(1.50 mol/L)=4.50 mol

混合：　12.50 mol

$$\frac{12.50\ \text{mol}}{10.0\ \text{L}} = 1.25\ \text{mol/L}$$

11.138 含有3.0mol Cl^- 的0.50mol/L $BaCl_2$ 溶液体积是多少？

解
$$(3.0\ \text{mol}\ Cl^-)\left(\frac{1\ \text{mol}\ BaCl_2}{2\ \text{mol}\ Cl^-}\right)\left(\frac{1\ \text{L}\ BaCl_2}{0.50\ \text{mol}\ BaCl_2}\right) = 3.0\ \text{L}$$

11.139 如何由12.00mol/L 原料溶液制备300mL 5.00mol/L HCl 溶液？

解 要求：(300mL)(5.00mol/L)=1500mmol

所有原料溶液：(1500mmol)(1mL/12.00mmol)=125mL

将125mL 12.00mol/L 原料溶液加入足够的水稀释至300mL 即得。

11.140 50.00mL 0.200mol/L $BaCl_2$ 溶液中有多少摩尔 Cl^-？

解
$$(0.0500\ \text{L})\left(\frac{0.200\ \text{mol}\ BaCl_2}{\text{L}}\right) = 0.0100\ \text{mol}\ BaCl_2$$

$$(0.0100\ \text{mol}\ BaCl_2)\left(\frac{2\ \text{mol}\ Cl^-}{\text{mol}\ BaCl_2}\right) = 0.0200\ \text{mol}\ Cl^-$$

0.200mol/L $BaCl_2$ 溶液中，Ba^{2+} 浓度为0.200mol/L，Cl^- 浓度为0.400mol/L。

11.141 HCl 水溶液，HCl 质量分数为28%，密度为1.20g/mL，求此溶液的物质的量浓度？

解　1L 溶液质量为 1200g

$$\left(\frac{1200\ \text{g 溶液}}{\text{L}}\right)\left(\frac{28\ \text{g HCl}}{100\ \text{g 溶液}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol HCl}}{36.5\ \text{g HCl}}\right)=\frac{9.2\ \text{mol HCl}}{\text{L}}=9.2\ \text{mol/L HCl}$$

11.142　向适量的水中加入 100.0g NaCl 正好得 1.00L 溶液，求此溶液的物质的量浓度？

解　$\frac{100.0\ \text{g NaCl}}{58.5\ \text{g/mol}}=1.71\ \text{mol NaCl}$　　$\frac{1.71\ \text{mol NaCl}}{1.00\ \text{L 溶液}}=1.71\ \text{mol/L}$

11.143　将多少毫升的 0.100mol/L 溶液加入到水中可制得 2.00L 0.0250mol/L 溶液？

解

$$(2.00\ \text{L})\left(\frac{0.0250\ \text{mol}}{\text{L}}\right)=0.0500\text{mol (必需的)}$$

$$\frac{0.0500\ \text{mol 必需的}}{0.100\ \text{mol/L}}=0.500\ \text{L}=500\ \text{mL}$$

因此应将 500mL 0.100mol/L 溶液加水稀释到 2.00L。

11.144　求 20.0mL 1.00mol/L $CaCl_2$ 与 60.0mL 0.200mol/L $CaCl_2$ 溶液混合所得溶液的物质的量浓度？

解　$CaCl_2$ 的总的毫摩尔数是混合前两种溶液所含 $CaCl_2$ 的毫摩尔数的和。

$$(20.0\ \text{mL})\left(\frac{1.00\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)+(60.0\ \text{mL})\left(\frac{0.200\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)=20.0\ \text{mmol}+12.0\ \text{mmol}=32.0\ \text{mmol}$$

最终溶液的总体积是 80.0mL，所以物质的量浓度为 32.0mmol/80.0mL ＝0.400mol/L

11.145　制备 400mL 0.25 mol/L $(NH_4)_2SO_4$ 溶液需多少$(NH_4)_2SO_4$？

解　$(NH_4)_2SO_4$ 的分子量是 132.1g/mol，1L 0.25mol/L 溶液含有

$\left(\frac{0.25\ \text{mol}}{\text{L}}\right)(1\text{L})\left(\frac{132.1\text{g}}{\text{mol}}\right)=33.02\text{g}\ (NH_4)_2SO_4$，因而 400mL 0.25mol/L 溶液需

$$(0.400\text{L})(33.02\text{g/L})=13.21\text{g}\ (NH_4)_2SO_4$$

· 另一种方法

质量＝(摩尔浓度)×(分子量)×(溶液体积)

$$=\left(\frac{0.25\ \text{mol}}{\text{L}}\right)(132.1\text{g/mol})(0.400\text{L})=13.21\text{g}\ (NH_4)_2SO_4$$

11.146　求 1.00L 下列各溶液中的 Cl^- 的质量。

(a)10.0%NaCl(密度为 1.07g/mL)

(b)10.0%KCl(密度 1.06 g/mL)

(c)1.00mol/L NaCl

(d)1.00mol/L KCl

(e)求前两种溶液的物质的量浓度？

解　(a) $(1000\ \text{mL})\left(\frac{1.07\ \text{g}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{10.0\ \text{g NaCl}}{100\ \text{g 溶液}}\right)\left(\frac{35.5\ \text{g Cl}^-}{58.5\ \text{g NaCl}}\right)=64.9\ \text{g Cl}$

(b) $(1000\ \text{mL})\left(\frac{1.06\ \text{g}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{10.0\ \text{g KCl}}{100\ \text{g 溶液}}\right)\left(\frac{35.5\ \text{g Cl}^-}{74.6\ \text{g KCl}}\right)=50.4\ \text{g Cl}$

(c) 和 (d) 35.5 g Cl^-

(e) $\frac{64.9\ \text{g Cl}^-/\text{L}}{35.5\ \text{g/mol}}=1.83\ \text{mol/L Cl}^-$　　$\frac{50.4\ \text{g Cl}^-/\text{L}}{35.5\ \text{g/mol}}=1.42\ \text{mol/L Cl}^-$

11.147　将 10.0g $CaCl_2$ 和 20.0g NaCl 加水稀释到 500mL，求溶液中各离子的浓度？

解

$$(10.0\ \text{g CaCl}_2)\left(\frac{1\ \text{mol CaCl}_2}{111\ \text{g CaCl}_2}\right)=0.0901\ \text{mol CaCl}_2$$

$$(20.0\ \text{g NaCl})\left(\frac{1\ \text{mol NaCl}}{58.5\ \text{g NaCl}}\right)=0.342\ \text{mol NaCl}$$

0.0901 mol $CaCl_2$ 含 0.0901 mol Ca^{2+} 和 0.180 mol Cl^-

0.342 mol NaCl 含　　0.342 mol Cl^- 和 0.342 mol Na^+

溶质的物质的量：0.0901 mol Ca^{2+}　　0.522 mol Cl^-　　0.342 mol Na^+

浓度：$\frac{0.0901\ \text{mol}}{0.500\ \text{L}}$　　$\frac{0.522\ \text{mol}}{0.500\ \text{L}}$　　$\frac{0.342\ \text{mol}}{0.500\ \text{L}}$

0.180 mol/L Ca^{2+}　　1.04 mol/L Cl^-　　0.684 mol/L Na^+

11.148 250mL5.0mol/L 防冻剂溶液与 500mL4.0mol/L 防冻剂溶液混合并加水稀释到 2.0L,求所得溶液的溶质物质的量浓度?

解

$$(0.250\ \text{L})(5.0\ \text{mol/L})=1.2\ \text{mol}$$

$$(0.500\ \text{L})(4.0\ \text{mol/L})=\underline{2.0\ \text{mol}}$$

$$3.2\ \text{mol}$$

$$\frac{3.2\ \text{mol}}{2.0\ \text{L}}=1.6\ \text{mol/L}$$

11.149 3.0L 4.0mol/L NaCl 与 4.0L 2.0mol/L $CoCl_2$ 混合后稀释到 10.0L,分别求所得溶液的各种离子的浓度?

解 (3.0 L)(4.0 mol/L)=12 mol NaCl　　(4.0 L)(2.0 mol/L)=8.0 mol $CoCl_2$

12 mol NaCl 含	12 mol Na^+	+12 mol Cl^-	
8.0 mol $CoCl_2$ 含		16 mol Cl^-	+8.0 mol Co^{2+}
溶质的物质的量	12 mol Na^+	28 mol Cl^-	8.0 mol Co^{2+}
浓度	$\frac{12\ \text{mol}}{10.0\text{L}}$	$\frac{28\ \text{mol}}{10.0\text{L}}$	$\frac{8.0\ \text{mol}}{10.0\ \text{L}}$
	1.2 mol/L Na^+	2.8 mol/L Cl^-	0.80 mol/L Co^{2+}

11.150 分别求经下列操作后所得溶液中各离子物质的量浓度?

(a)200mL 2.0mol/L NaCl 稀释到 500mL

(b)200mL 2.0mol/L $BaCl_2$ 稀释到 500mL

(c)200mL 3.00mol/L NaCl 加到 300mL 4.0mol/L NaCl 中去

(d)200mL 2.0mol/L $BaCl_2$ 加到 400L 3.0mol/L $BaCl_2$ 和 400mL 水中

(e)300mL 3.0mol/L NaCl 加到 200mL 4.0mol/L $BaCl_2$

(f)400mL 2.00mol/L HCl 加到 150mL 4.00mol/L NaOH 中

(g)100mL 2.0mol/L HCl 和 200mL 1.5mol/L NaOH 加到 150mL 4.0mol/L NaCl 和 50mL 水中

解 (a)(200ml)(2.0mmol/mL)=400mmol

1mmol NaCl 由 1mmol Na^+ 和 1mmol Cl^- 组成;所以每种离子有 400 mmol。故

$$Na^+: 400\text{mmol}/500\text{mL}=0.800\text{mol/L}$$

$$Cl^-: 400\text{mmol}/500\text{mL}=0.800\text{mol/L}$$

(b) 由(a)知,400mmol $BaCl_2$ 含有 400mmol Ba^{2+} 和 800mmol Cl^-,因此 1mmol $BaCl_2$ 有 2mmol Cl^-

$$Ba^{2+}: 400\text{mmol}/500\text{mL}=0.800\text{mol/L}$$

$$Cl^-: 800\text{mmol}/500\text{mL}=1.60\text{mol/L}$$

(c) 假定总体积为 500mL(这是个很好的近似):

(200mL)(3.00mmol NaCl/mL)=600mmol NaCl (来自第一个溶液)

(300mL)(4.0mmol NaCl/mL)=1200mmol NaCl (来自第二个溶液)

因而有 1800mmol NaCl,由 1800mmol Na^+ 和 1800mmol Cl^- 组成。

所以浓度为: 1800mmol Na^+/500mL=3.6mol/L Na^+,Cl^- 的浓度也等于 3.6mol/L。

(d)同理,计算其他各离子的物质的量。加入的水中没有溶质,仅影响最终溶液的总体积,所以 Ba^{2+} 的浓度为

$$[(200\text{mL})(20\text{mol/L } Ba^{2+})+(400\text{mL})(3.0\text{mol/L } Ba^{2+})]/1000\text{mL}=1.6\text{mol/L } Ba^{2+}$$

因为每个 Ba^{2+} 对应 2 个 Cl^-,所以 Cl^- 的浓度是 Ba^{2+} 浓度的 2 倍:

$$(1.6\ \text{mol/L } Ba^{2+})(2\text{mol } Cl^-/\text{mol } Ba^{2+})=3.2\text{mol/L } Cl^-$$

(e) (300mL)(3.0mol/L NaCl)=900mmol NaCl

(200mL)(4.0mol/L $BaCl_2$)=800mmol $BaCl_2$

所以现有 900mmol Na^+,800mmol Ba^{2+},2500 mmol Cl^-(其中 900mmol 来自于 NaCl,1600mmol 来自 $BaCl_2$)。

$$900\text{mmol } Na^+/500\text{mL}=1.8\text{mol/L } Na^+$$

$$2500\text{mmol } Cl^- / 5000\text{mL} = 5.0\text{mol/L } Cl^-$$

$$800\text{mmol } Ba^{2+} / 500\text{mL} = 1.6\text{mol/L } Ba^{2+}$$

(f) 当这些试剂混和后，发生化学反应。

400mL 2.00mol/L HCl 产生 800mmol H^+ 和 800mmol Cl^-

150mL 4.00mol/L NaOH 产生 600mmol OH^- 和 600mmol Na^+

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

600mmol OH^- 中和 600mmol H^+，溶液中还剩 200mmol H^+。

$$\frac{800\text{ mmol } Cl^-}{550\text{ mL}} = 1.45\text{ mol/L } Cl^- \quad \frac{600\text{ mmol } Na^+}{550\text{ mL}} = 1.09\text{ mol/L } Na^+$$

$$\frac{200\text{ mmol } H^+(\text{剩余})}{550\text{ mL}} = 0.364\text{ mol/L } H^+$$

(g)试剂混合后也会发生化学反应

100 mL 2.0 mol/L HCl 得到 200 mmol H^+ 和 200 mmol Cl^-

200 mL 1.5 mol/L NaOH 得到 300 mmol OH^- 和 300 mmol Na^+

150 mL 4.0 mol/L NaCl 得到 600 mmol Cl^- 和 600 mmol Na^+

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

$$\frac{100\text{ mmol } OH^-(\text{剩余})}{500\text{ mL}} = 0.20\text{ mol/L } OH^- \quad \frac{800\text{ mmol } Cl^-(\text{总量})}{500\text{ mL}} = 1.6\text{ mol/L } Cl$$

$$\frac{900\text{ mmol } Na^+(\text{总量})}{500\text{ mL}} = 1.8\text{ mol/L } Na^+$$

11.151 如何将 2.50mol/L NaOH 和 0.400mol/L NaOH 混合制备 3.00L 1.00mol/L NaOH?

解答 需 NaOH 物质的量(3.00L)(1.00mol/L)=3.00mol

令需 2.50mol/L NaOH 的溶液体积为 x 升，则需 0.400mol/L NaOH 溶液体积为$(3.00-x)$升，所以溶质总摩尔数为 $2.50x + 0.400(3.00-x) = 3.00$

解得：$x = 0.857\text{L}$ (2.50mol/L NaOH)

$3.00 - x = 2.14\text{L}$ (0.400mol/L NaOH)

11.152 求下列每组溶液混合后溶液中每种离子的浓度？

(a)100mL 0.50mol/L NaCl+50mL 0.25mol/L KCl

(b)100mL 0.50mol/L NaCl+50mL 0.25mol/L $AgNO_3$

(c)100mL 0.50mol/L NaCl+50mL 含 NaCl 1.00mmol 的溶液+100mL 水

解答 (a)100 mL 0.50 mol/L NaCl 得到 50 mmol Na^+ 和 50 mmol Cl^-

50 mL 0.25 mol/L KCl 得到 12.5 mmol K^+ 和 12.5 mmol Cl^-

$$\frac{50\text{ mmol } Na^+}{150\text{ mL}} = 0.33\text{ mol/L } Na^+ \quad \frac{12.5\text{ mmol } K^+}{150\text{ mL}} = 0.083\text{ mol/L } K^+$$

$$\frac{62.5\text{ mmol } Cl^-}{150\text{ mL}} = 0.42\text{ mol/L } Cl^-$$

(b) $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$，0.33 mol/L Na^+(与(a)部分相同)

$$\frac{37.5\text{ mmol } Cl^-(\text{溶液中剩余})}{150\text{ mL}} = 0.25\text{ mol/L } Cl \qquad \frac{12.5\text{ mmol } NO_3^-}{150\text{ mL}} = 0.083\text{ mol/L } NO_3^-$$

(c) $\frac{51\text{ mmol } Na^+}{250\text{ mL}} = 0.20\text{ mol/L } Na^+$ Cl^-浓度与 Na^+浓度相同

11.153 制备 2.00L 3.00mol/L H_2SO_4 溶液需多少毫升密度为 1.83g/mL 的 96.0% H_2SO_4 溶液?

解答 96.0% H_2SO_4 表示每 100 份(如：100g)溶液中有 96.0 份(如：96.0 克)是 H_2SO_4。

$$(2.00\text{ L})(3.00\text{ mol/L}) = 6.00\text{ mol}$$

$$(6.00\text{ mol})\left(\frac{98.0\text{ g } H_2SO_4}{\text{mol } H_2SO_4}\right)\left(\frac{100\text{ g 溶液}}{96.0\text{ g } H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\text{ mL}}{1.83\text{ g 溶液}}\right) = 335\text{ mL}$$

11.154 需加入多少毫升 3.00mol/L HCl 才能完全与 12.35g $NaHCO_3$ 反应？反应式为

$$HCl + NaHCO_3 \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

解 $(12.35\ g\ NaHCO_3)\left(\frac{1\ mol\ NaHCO_3}{84.01\ g\ NaHCO_3}\right)\left(\frac{1\ mol\ HCl}{1\ mol\ NaHCO_3}\right)\left(\frac{1000\ mL}{3.000\ mol\ HCl}\right)=49.00\ mL$

11.155 $Zn+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2$，与10.0g锌反应需要3.00mol/L H_2SO_4 多少毫升？

解 $$\left(\frac{10.0\ g\ Zn}{65.4\ g\ Zn/mol\ Zn}\right)\left(\frac{1\ mol\ H_2SO_4}{1\ mol\ Zn}\right)=0.153\ mol\ H_2SO_4$$

$$\frac{0.153\ mol\ H_2SO_4}{3.00\ mol/L}=0.0510\ L=51.0\ mL$$

11.156 求$(NH_4)_2CO_3$的质量(已知它的分子量为96.0g/mol)。已知：

(a)含有0.40mmol NH_4^+

(b)含有6.02×10^{23}个氢原子

(c)与足够的酸反应生成6.0mol CO_2

(d)能制备200mL 0.10mol/L $(NH_4)_2CO_3$溶液

解 (a)$(0.40\ mol\ NH_4^+)\left(\frac{1\ mol\ (NH_4)_2CO_3}{2\ mol\ NH_4^+}\right)\left(\frac{96.0\ g\ (NH_4)_2CO_3}{mol\ (NH_4)_2CO_3}\right)=19.2\ g$

(b)$(1\ mol\ H\ 原子)\left(\frac{1\ mol\ (NH_4)_2CO_3}{8\ mol\ H\ 原子}\right)\left(\frac{96.0\ g\ (NH_4)_2CO_3}{mol\ (NH_4)_2CO_3}\right)=12.0\ g$

(c)$(6.0\ mol\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ (NH_4)_2CO_3}{mol\ CO_2}\right)\left(\frac{96.0\ g\ (NH_4)_2CO_3}{mol\ (NH_4)_2CO_3}\right)=576\ g$

(d)$(0.200\ L)(0.10\ mol/L)=(0.020\ mol)\left(\frac{96.0\ g}{mol}\right)=1.92\ g$

11.157 0.100L的3.00mol/L $HClO_3$溶液与过量$Ba(OH)_2$反应，生成多少克$Ba(ClO_3)_2$？

解 $$Ba(OH)_2+2HClO_3 \longrightarrow Ba(ClO_3)_2+2H_2O$$

$$(0.100\ L)(3.00\ mol/L)=0.300\ mol\ HClO_3$$

$$(0.300\ mol\ HClO_3)\left(\frac{1\ mol\ Ba(ClO_3)_2}{2\ mol\ HClO_3}\right)\left(\frac{304\ g\ Ba(ClO_3)_2}{mol\ Ba(ClO_3)_2}\right)=45.6\ g\ Ba(ClO_3)_2$$

11.158 根据下列方程，与20.00g $K_2C_2O_4\cdot H_2O$完全反应需多少毫升0.5000mol/L $KMnO_4$溶液？

$$16H^++2MnO_4^-+5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$$

解 $$(20.00\ g\ K_2C_2O_4\cdot H_2O)\left(\frac{1\ mol\ K_2C_2O_4\cdot H_2O}{184.2\ g}\right)\left(\frac{2\ mol\ MnO_4^-}{5\ mol\ K_2C_2O_4\cdot H_2O}\right)\cdot\left(\frac{1L}{0.5000\ mol\ MnO_4^-}\right)\left(\frac{10^3\ mL}{L}\right)=86.9\ mL$$

11.159 计算2.00L 3.00mol/L $AgNO_3$与3.00L 1.00mol/L $BaCl_2$混和反应后所得溶液中各离子的物质的量浓度。

解 $$BaCl_2+2AgNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2+2AgCl\quad(平衡)$$

$(2.00\ L)(3.00\ mol/L)=6.00\ mol\ AgNO_3$　$(3.00\ L)(1.00\ mol/L)=3.00\ mol\ BaCl_2$

6.00 mol $AgNO_3$ 含 6.00 mol Ag^+ + 6.00 mol NO_3^-

3.00 mol $BaCl_2$ 含 6.00 mol Cl^- + 3.00 mol Ba^{2+}

得　6.00 mol AgCl(s)　$\frac{6.00\ mol\ NO_3^-}{5.00\ L}$　$\frac{3.00\ mol\ Ba^{2+}}{5.00\ L}$

1.20 mol/L NO_3^-　0.600 mol/L Ba^{2+}

11.160 计算50.0mL 0.300mol/L HCl与50.0mL 0.400mol/L NH_3反应所得溶液中各离子的浓度。

解 由(50.0 mL)(0.300 mol/L)得到15.0 mmol H^+和15.0 mmol Cl^-

由(50.0 mL)(0.400 mol/L)得到20.0 mmol NH_3

$$NH_3+H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

反应生成15.0mmol NH_4^+，还剩5.0mmol NH_3未反应。15.0mmol Cl^-不变。

$$\frac{15.0\ mmol\ NH_4^+}{100\ mL}=0.150\ mol/L\ NH_4^+\qquad \frac{15.0\ mmol\ Cl^-}{100\ mL}=0.150\ mol/L\ Cl^-$$

$$\frac{5.0\ mmol\ NH_3}{100\ mL}=0.050\ mol/L\ NH_3$$

11.161 若2.50mLHCl溶液需4.50mL 3.00mol/L NaOH来中和，求HCl溶液的浓度？

解答

$$HCl+NaOH \longrightarrow NaCl+H_2O$$

$$(4.50\times10^{-3}\ L\ NaOH)\left(\frac{3.00\ mol\ NaOH}{L\ NaOH}\right)\left(\frac{1\ mol\ HCl}{1\ mol\ NaOH}\right)=13.5\times10^{-3}\ mol\ HCl$$

$$\frac{13.5\times10^{-3}\ mol\ HCl}{2.50\times10^{-3}\ L\ HCl}=5.40\ mol/L\ HCl$$

11.162 中和25.0mL 0.0200mol/L $Ba(OH)_2$ 需多少毫升0.0250mol/L HBr溶液(假定完全中和)?

解答 $2HBr+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaBr_2+2H_2O$ (25.0mL)(0.0200mol/L)=0.500mmol $Ba(OH)_2$

0.500mmol $Ba(OH)_2$ 含有1.00mmol OH^-，能中和1.00mmol HBr

$$(1.00\ mmol)\left(\frac{1\ mL}{0.0250\ mmol}\right)=40.0\ mL$$

11.163 与16.8g $NaHCO_3$ 完全反应需加入多少毫升的3.00mol/L HCl?

解答

$$HCl+NaHCO_3 \longrightarrow NaCl+CO_2+H_2O$$

$$(16.8\ g\ NaHCO_3)\left(\frac{1\ mol\ NaHCO_3}{84.0\ g\ NaHCO_3}\right)\left(\frac{1\ mol\ HCl}{mol\ NaHCO_3}\right)\left(\frac{1\ L\ HCl}{3.00\ mol\ HCl}\right)=6.67\times10^{-2}L=66.7\ mL$$

11.164 与138.0mL 4.00mol/L HCl反应需多少毫升0.600mol/L NaOH?

解答

$$NaOH+HCl \longrightarrow NaCl+H_2O$$

$$(138.0\ mL)\left(\frac{4.00\ mmol}{mL}\right)=552\ mol\ HCl \quad (552\ mmol\ HCl)\left(\frac{1mmol\ NaOH}{mmol\ HCl}\right)=552\ mmol\ NaOH$$

$$(552\ mmol\ NaOH)\left(\frac{1\ mL\ NaOH}{0.600\ mmol}\right)=920\ mL\ NaOH$$

11.165 用42.00mL 4.00mol/L HCl可中和31.50mL $Ba(OH)_2$ 溶液，求 $Ba(OH)_2$ 溶液的浓度？写出配平的化学反应方程式。

解答

$$Ba(OH)_2+2HCl \longrightarrow BaCl_2+2H_2O$$

$$(42.00\ mL)\left(\frac{1L}{1000mL}\right)\left(\frac{4.000\ mol}{L}\right)=0.1680\ mol\ HCl$$

$$(0.1680\ mol\ HCl)\left(\frac{1\ mol\ Ba(OH)_2}{2\ mol\ HCl}\right)=0.08400\ mol\ Ba(OH)_2$$

$$\frac{0.08400\ mol\ Ba(OH)_2}{0.03150\ L}=2.667\ M\ Ba(OH)_2$$

11.166 将150.0mL 2.00mol/L NaOH加入到100.0mL硫酸中去，发生反应后过量的碱需43.0mL 0.5000mol/L HCl来中和。求原始的 H_2SO_4 溶液浓度是多少？

解答 加入的NaOH：(150.0mL)(2.000mol/L NaOH)=300.0mmol

所需的HCl： (43.0mL)(0.5000mol/L HCl)=21.5mmol

因而有278.5mmol NaOH与 H_2SO_4 反应。

$$H_2SO_4+2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$$

$$(278.5\ mmol\ NaOH)\left(\frac{1\ mmol\ H_2SO_4}{2\ mmol\ NaOH}\right)=139.2\ mmol\ H_2SO_4 \quad \frac{139.2\ mmol}{100.0\ mL}=1.392\ mol/L\ H_2SO_4$$

11.167 20.0mL 6.00mol/L HCl、50.0mL 2.00mol/L $Ba(OH)_2$ 和30.0mL水混和，求所得溶液中各种离子的物质的量浓度？

解答 20.0mL 6.00 mol/L HCl得到120 mmol H^+ 和120 mmol Cl^-

50.0 mL 2.00 mol/L $Ba(OH)_2$ 得到200 mmol OH^- 和100 mmol Ba^{2+}

$$H^+ +OH^- \longrightarrow H_2O$$

$$\frac{80\ mmol\ OH^-\ (过量)}{100\ mL}=0.80mol/L\ OH^- \quad \frac{120\ mmol\ Cl^-}{100\ mL}=1.20\ mol/L\ Cl^-$$

$$\frac{100\ mmol\ Ba^{2+}}{100\ mL}=1.00\ mol/L\ Ba^{2+}$$

11.168 多少体积的0.20mol/L H_2SO_4 通过下列反应可生成34.0g H_2S?

$$8KI+5H_2SO_4 \longrightarrow 4K_2SO_4+4I_2+H_2S+4H_2O$$

解答 $(34.0\ g\ H_2S)\left(\frac{1\ mol\ H_2S}{34.0\ g\ H_2S}\right)\left(\frac{5\ mol\ H_2SO_4}{mol\ H_2S}\right)\left(\frac{1L}{0.20\ mol\ H_2SO_4}\right)=25.0\ L$

11.169 与100g Al反应需4.40mol/L H_2SO_4溶液多少?

解答 反应方程式为 $2Al+3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2$

· 摩尔方法:

100g Al的物质的量=100g/(27.0g/mol)=3.7mol

与3.7molAl反应所需的H_2SO_4的物质的量=(3/2)(3.70)=5.55mol

含5.55mol H_2SO_4的4.40mol/L硫酸的体积=5.55mol/(4.40mol/L)=1.26L

· 系数-标注法:

x L溶液$=\left(\frac{100\ g\ Al}{27.0\ g\ Al/mol\ Al}\right)\left(\frac{3\ mol\ H_2SO_4}{2\ mol\ Al}\right)\left(\frac{1\ L溶液}{4.40\ mol\ H_2SO_4}\right)=1.26$ L溶液

11.170 标定某种$AgNO_3$溶液,发现使36.0mL0.520mol/L NaCl溶液中所有氯离子沉淀下来需此$AgNO_3$溶液50.0mL。问从100mL此$AgNO_3$溶液可得多少克Ag?

解答 要沉淀AgCl,需等摩尔的Ag^+和Cl^-,因此所用$AgNO_3$和NaCl的物质的量一定相等。

$n(AgNO_3)=n(NaCl)=(0.0360L)(0.520moL/L)=0.01872moL$

因而50.0mL $AgNO_3$溶液含0.01872mol $AgNO_3$,因此100mL此溶液含有

(100mL/50.0mL)(0.01872mol Ag)(107.9g Ag/mol Ag)=4.04g Ag

11.171 55.0mL NaCN溶液需40.0mL 0.225mol/L $AgNO_3$与之反应,反应为

$$Ag^++2CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$

求NaCN溶液的物质的量浓度?

解答 $n(AgNO_3)=(0.0400L)(0.225mol/L)=0.00900mol$

$n(NaCN)=2\times n(AgNO_3)=0.0180mol$

因而25.0mL NaCN溶液含有NaCN 0.0180mol,所以它的物质的量浓度为

0.0180mol/0.055L=0.327 mol/L

11.172 使10mL浓度为100g/L的Na_2SO_4溶液中所有SO_4^{2-}沉淀下来需多少毫升0.25mol/L $BaCl_2$溶液。

解答 $BaCl_2+Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4+2NaCl$

$(0.010\ L)\left(\frac{100\ g\ Na_2SO_4}{L}\right)\left(\frac{1\ mol\ Na_2SO_4}{142\ g\ Na_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ mol\ BaCl_2}{1\ mol\ Na_2SO_4}\right)\left(\frac{1L}{0.25\ mol\ BaCl_2}\right)=28\times10^{-3}L=28\ mL$

11.173 40.0mL Na_2SO_4溶液样品与过量$BaCl_2$反应,如果生成$BaSO_4$沉淀的质量为1.756g,则此Na_2SO_4溶液的物质的量浓度是多少?

解答 $BaCl_2+Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4+2NaCl$

$(1.756\ g\ BaSO_4)\left(\frac{1\ mol\ BaSO_4}{233\ g\ BaSO_4}\right)\left(\frac{1\ mol\ Na_2SO_4}{1\ mol\ BaSO_4}\right)=7.54\times10^{-3}\ mol$

$$\frac{7.54\times10^{-3}\ mol}{0.0400\ L}=0.188\ mol/L\ Na_2SO_4$$

11.174 某含钍的样品需35.0mL 0.0300mol/L $H_2C_2O_4$反应生成沉淀$Th(C_2O_4)_2$,问此样品中钍的含量是多少?

解答 $Th^{4+}+2C_2O_4^{2-} \longrightarrow Th(C_2O_4)_2$

$(35.0\ mL)\left(\frac{0.0300\ mmol\ H_2C_2O_4}{mL}\right)\left(\frac{1\ mmol\ Th^{4+}}{2\ mmol\ H_2C_2O_4}\right)\left(\frac{232\ mg}{mmol\ Th^{4+}}\right)=122\ mg\ Th^{4+}$

11.175 已知滴定150.0mg Zn(溶解态的)形成$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$需43.0mL $K_4Fe(CN)_6$溶液。求此$K_4Fe(CN)_6$溶液的物质的量浓度?

解答 $(150\ mg\ Zn)\left(\frac{1\ mmol\ Zn}{65.4\ mg\ Zn}\right)\left(\frac{2\ mmol\ Fe(CN)_6^{4-}}{3\ mmol\ Zn}\right)=1.53\ mmol\ Fe(CN)_6^{4-}$

$$\frac{1.53\ mmol}{43.0\ mL}=0.0356\ mol/L$$

11.176　40.0g Al 能从 2.00L 1.50mol/L $CuSO_4$ 溶液中置换出来多少克铜？

解　这是个限量问题。

$$(2.00\ L)\left(\frac{1.50\ mol\ CuSO_4}{L}\right)=3.00\ mol\ CuSO_4\quad (40.0\ g\ Al)\left(\frac{1\ mol\ Al}{27.0\ g\ Al}\right)=1.48\ mol\ Al$$

$$2Al+3CuSO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3+3Cu$$

$CuSO_4$ 过量[3mol $CuSO_4$ 可与 2mol Al 反应(如果能提供 2mol Al 的话)]

$$(1.48\ mol\ Al)\left(\frac{3\ mol\ Cu}{2\ mol\ Al}\right)\left(\frac{63.5\ g\ Cu}{mol\ Cu}\right)=141\ g\ Cu$$

11.177　将过量 H_2S 气体鼓泡通入到 1.00L 0.10mol/L $CuCl_2$ 溶液中，求反应生成的 CuS 的质量和 H^+ 的浓度？反应方程式为 $Cu^{2+}+H_2S(g) \longrightarrow CuS(s)+2H^+$。

解

$$(1.00\ L)(0.10\ mol/L)=0.10\ mol\ Cu^{2+}$$

$$(0.10\ mol\ Cu^{2+})\left(\frac{1\ mol\ CuS}{1\ mol\ Cu^{2+}}\right)\left(\frac{95.6\ g\ CuS}{mol\ CuS}\right)=9.6\ g\ CuS$$

$$(0.10\ mol\ Cu^{2+})\left(\frac{2\ mol\ H^+}{1\ mol\ Cu^{2+}}\right)=0.20\ mol\ H^+$$

$$\frac{0.20\ mol\ H^+}{1.00\ L}=0.20\ mol/L\ H^+\text{(假定液体体积不变)}$$

11.178　50.00mL 硝酸溶液用 0.334mol/L NaOH 滴定，达到等当点时需 42.80mL 此 NaOH 溶液。求此硝酸溶液的物质的量浓度？需要多少 HNO_3 溶于 90.00mL 溶液？

解　需 NaOH(42.80mL)(0.334mmol/ml)＝14.3mmol

$$H^++OH^- \longrightarrow H_2O$$

14.3mmol NaOH 与 14.3mmol HNO_3 反应，所以 50.00mL 中有 14.3mmol HNO_3。

$$(14.3mmol\ HNO_3/50.00ml)=0.286mol/L\ HNO_3$$

$$(0.286mmol/mL)(90.00mL)(63.0mg/mmol)=1620mg=1.62g$$

11.179　醋中的酸性物质是乙酸 $HC_2H_3O_2$。6.00g 醋用 0.100mol/L NaOH 滴定需 40.11mL 才达到等当点，问此醋样品中乙酸的质量分数为多少？

解

$$HC_2H_3O_2+NaOH \longrightarrow NaC_2H_3O_2+H_2O$$

$$(40.11mL)(0.100mmol/ml)=4.01mmol\ NaOH$$

由方程式知，乙酸的物质的量也等于 4.01mmol。

$$(4.01mmol\ HC_2H_3O_2)(60.0mg/mmol)=241mg\ HC_2H_3O_2$$

$$(241mg\ HC_2H_3O_2/6000mg\text{ 醋})(100\%)=4.01\%\ HC_2H_3O_2$$

11.180　两滴酚酞溶液加入到 40.00mL 某 HCl 溶液中，然后用 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定，当加入 30.00mL 此 NaOH 溶液时，溶液部分变红，但一搅拌红色消失。继续一滴一滴地加入 NaOH 溶液直至加入最后一滴时溶液的红色不再褪去。到此时为此，加入的 NaOH 溶液的体积为 32.56mL，问 HCl 溶液的浓度是多少？

解　反应为　$HCl+NaOH \longrightarrow NaCl+H_2O$

加入 NaOH 为(32.56mL)(0.1000mmol/mL)＝3.256mmol

因而 40.00mL 初始 HCl 溶液中有　3.256mmol HCl

$$3.256mmol/40.00ml = 0.08140mmol/ml = 0.08140mol/L$$

即 HCl 溶液的浓度是 0.08140mol/L。

11.181　(a) 配平下列方程式：$FeS_2+O_2 \longrightarrow SO_2+FeO$。此方程式表示黄铁矿 FeS_2 的燃烧，黄铁矿是一种某些煤中引起污染的杂质。

(b)煤中黄铁矿的质量分数为 0.050%，1.0t 这种煤产生的 SO_2 需多少体积 6.0mol/L NaOH 与之反应？

解　(a) $2FeS_2+5O_2 \longrightarrow 4SO_2+2FeO$

(b) $(1.0\times10^6\ g\text{ 煤})\left(\frac{0.050\ g\ FeS_2}{100\ g\text{ 煤}}\right)\left(\frac{1\ mol\ FeS_2}{120\ g\ FeS_2}\right)\left(\frac{4\ mol\ SO_2}{2\ mol\ FeS_2}\right)=8.32\ mol\ SO_2$

$$2NaOH+SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3+H_2O \quad (8.32\ \text{mol}\ SO_2)\left(\frac{2\ \text{mol NaOH}}{\text{mol}\ SO_2}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{6.0\ \text{mol NaOH}}\right)=2.8\ \text{L}$$

11.182 根据下列反应，与 15.0g 黄铜(90.0% Cu，10.0% Zn)完全反应需要多少升 3.00 mol/L HNO_3？

$$Cu+4H^+(aq)+2NO_3^-(aq) \longrightarrow 2NO_2(g)+Cu^{2+}+2H_2O$$

$$4Zn+10H^+(aq)+NO_3^-(aq) \longrightarrow NH_4^++4Zn^{2+}+3H_2O$$

产生的 NO_2 气体在 25℃，1.00atm 下的体积是多少？

解

$$(13.5\ \text{g Cu})\left(\frac{1\ \text{mol Cu}}{63.5\ \text{g}}\right)\left(\frac{4\ \text{mol}\ HNO_3}{\text{mol Cu}}\right)=0.850\ \text{mol}\ HNO_3$$

$$(1.5\ \text{g Zn})\left(\frac{1\ \text{mol Zn}}{65.37\text{g}}\right)\left(\frac{10\ \text{mol}\ HNO_3}{4\ \text{mol Zn}}\right)=0.057\ \text{mol}\ HNO_3$$

$$HNO_3\ \text{总量}=0.907\ \text{mol}\ HNO_3$$

$$(0.907\ \text{mol}\ HNO_3)\left(\frac{1\text{L}}{3.00\text{mol}}\right)=0.302\ \text{L}=302\ \text{mL}$$

$$(13.5\ \text{g Cu})\left(\frac{1\ \text{mol Cu}}{63.5\ \text{g}}\right)\left(\frac{2\ \text{mol}\ NO_2}{\text{mol Cu}}\right)=0.425\ \text{mol}\ NO_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.425\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{1.00\ \text{atm}}=10.4\ \text{L}$$

11.183 BaO 和 CaO 的混合物 29.0g 正好与 100.8mL6.00mol/L HCl 反应，问混合物中 BaO 的质量分数是多少？

解 $BaO+2HCl \longrightarrow BaCl_2+H_2O \qquad CaO+2HCl \longrightarrow CaCl_2+H_2O$

HCl 用了 (100.8mL)(6.00mol/L)=605mmol

令 BaO 的质量为 x g，则 CaO 的质量为$(29.0-x)$ g。

BaO 的物质的量$=x/153.4$，　CaO 的物质的量$=(29.0-x)/56.08$

每摩尔金属氧化物需 2mol HCl，所以 HCl 的物质的量为

$$\frac{2x}{153.4}+\frac{2(29.0-x)}{56.08}=0.605 \qquad 0.01304x+1.034-0.03566x=0.605$$

$$x=19.0\ \text{g BaO} \qquad 29.0-x=10.0\ \text{g CaO}$$

BaO 的质量分数为　$\left(\frac{19.0\ \text{g BaO}}{29.0\ \text{g 总量}}\right)(100\%)=65.5\%$

11.184 BaO 与 CaO 的混和物 10.0g 需 100mL 2.50mol/L HCl 与之完全反应，求混和物中 BaO 的质量分数？

解 $2HCl+BaO \longrightarrow BaCl_2+H_2O \qquad 2HCl+CaO \longrightarrow CaCl_2+H_2O$

0.250mol HCl 与 0.125mol 金属氧化物反应。

令 BaO 的物质的量$=x$，则 CaO 的物质的量为 $0.125-x$，从而有

$$(56.0)(0.125-x)+153x=10.0$$

$$x=0.0309\text{mol BaO}$$

$$(0.0309\text{mol})(153\text{g/mol})=4.73\text{g BaO}$$

$$\text{BaO 的质量分数为}\frac{4.73\text{g}}{10.0\text{g}}\times100\%=47.3\%$$

第12章 气 体

12.1 压力和温度的单位

注意：所有的气体定律方程中温度的单位都是开尔文(K)。

12.1 用atm[1)]表示下列气体的压力：(a)300cmHg[1)] (b)28 lb/in^2 (c)380torr[1)] (d)0.760torr (e)7.60torr

解答 (a) $(300\ \text{cmHg})\left(\frac{1\ \text{atm}}{76.0\ \text{cmHg}}\right)=3.95\ \text{atm}$

(b) $\left(\frac{28\ \text{lb}}{\text{in}^2}\right)\left(\frac{1\ \text{atm}}{14.7\ \text{lb/in}^2}\right)=1.9\ \text{atm}$

(c) $(380\ \text{torr})\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)=0.500\ \text{atm}$

(d) $(0.760\ \text{torr})\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)=0.00100\ \text{atm}$

(e) $(7.60\ \text{torr})\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)=0.0100\ \text{atm}$

12.2 若大气均匀，密度为1.2kg/m^3，则多高的气体柱使气压计的读数为76cmHg？已知水银的密度为13.6×10^{3}kg/cm^3。

解答 Hg的压力＝空气的压力

(Hg柱的高度)(Hg的密度)×(g)＝(空气柱的高度)×(空气的密度)×(g)

$$(0.76\text{m})(13600\text{kg/m}^3)=(h)(1.2\text{kg/m}^3)$$

$$h=\frac{(0.76\ \text{m})(13600\ \text{kg/m}^3)}{1.2\ \text{kg/m}^3}=8.6\text{km}$$

(顺便提一下，大气的密度随其高度的上升程度是不相等的)

12.3 分别计算25℃时一个深76.00cm装有下列物质的容器顶部与底部的压力差？已知25℃时汞的密度为13.53g/cm^3，水的密度为0.997g/cm^3。

(a)水 (b)汞

解答 (a)压力差＝高度×密度×g＝$(0.7600\ \text{m})(997\ \text{kg/m}^3)(9.81\ \text{m/s}^2)=7.43\times10^3\ \text{Pa}$
$=7.43\ \text{kPa}$

(b)压力差＝$(0.7600\ \text{m})(13530\ \text{kg/m}^3)(9.81\text{m/s}^2)=100.9\times10^3\text{Pa}=100.9\text{kPa}$

12.4 Rankine温标是一种绝对温标，它的标度大小与华氏温标相同。问水的凝固点以°R表示是多少？

解答 1K是1°R的180/100倍，因为水的凝固点与正常沸点的Rankine温度差是180°R，而以K为单位时，此温差为100K，所以：$(273\text{K})\left(\frac{180\ ^\circ\text{R}}{100\text{K}}\right)=491\ ^\circ\text{R}$

12.5 汞柱高760mm，截面面积为1.00cm^2，求汞的质量。若汞柱高度不变，但截面积为2.00cm^2，则其质量是多少？并比较两汞柱底部的压力(已知汞密度为13.6g/cm^3)。

解答

$$760\ \text{mm}=76.0\ \text{cm}$$

V＝面积×高度＝$(1.00\ \text{cm}^2)(76.0\ \text{cm})=76.0\ \text{cm}^3(76.0\ \text{cm}^3)\left(\frac{13.6\ \text{g}}{\text{cm}^3}\right)=1030\ \text{g}=1.03\ \text{kg}$

面积为2.00cm^{2}汞柱，体积增大到2倍，因此质量增大到2倍。这样的质量作用在2倍的面积上，因此产生的压力不变。压力与试管截面无关，而取决于汞的竖直高度。

---

1) 此为非法定单位，已禁用。——译者注

12.6 分别用(a)巴　(b)磅力每平方英寸来表示标准大气压。

$$1\ \text{atm}=101\ 325\ \text{Pa}=101\ 325\ \text{N/m}^2 \quad 1\ \text{bar}=10^5\ \text{Pa} \quad 1\text{lbf}=4.448\ \text{N}$$

解答

$$1\ \text{atm}=(101\ 325\ \text{Pa})\left(\frac{1\ \text{bar}}{10^5\ \text{Pa}}\right)=1.013\ 25\ \text{bar}$$

$$1\ \text{atm}=\left(\frac{101\ 325\ \text{N}}{\text{m}^2}\right)\left(\frac{1\ \text{lbf}}{4.448\ \text{N}}\right)\left(\frac{1\ \text{m}}{100\ \text{cm}}\right)^2\left(\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{in}}\right)^2=\frac{14.70\ \text{lbf}}{\text{in}^2}$$

12.7 25℃水蒸气的压力是 23.8torr，若以(a)atm　(b) kPa 表示为多少?

解答 (a)$(23.8\ \text{torr})\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)=0.0313\ \text{atm}$　(b)$(0.0313\ \text{atm})\left(\frac{101.325\ \text{kPa}}{\text{atm}}\right)=3.17\ \text{kPa}$

12.8 樟脑在 148℃，$3.09\times10^9\text{N/m}^2$ 下发生晶体转型。问这个转变压力以 atm 为单位，其值是多少?

解答 $3.09\times10^9\ \text{N/m}^2=(3.09\times10^9\ \text{Pa})\left(\frac{1\ \text{atm}}{101\ 325\ \text{Pa}}\right)=3.05\times10^4\ \text{atm}$

12.9 研磨剂亚硝酸硼是将氮化硼在 $1\times10^6\text{lb/in}^2$ 的压力下加热到 3000℉而制得。请将此实验条件以℃和 atm 表示。

解答

$$\left(\frac{1.00\times10^6\ \text{lbf}}{\text{in.}^2}\right)\left(\frac{1\ \text{atm}}{14.7\ \text{lbf/in.}^2}\right)=6.80\times10^4\ \text{atm}$$

$$℃=\left(\frac{5}{9}\right)(℉-32°)=\left(\frac{5}{9}\right)(3000°-32°)=1650℃$$

12.10 1974 年人造卫星飞近水星，观察到此行星的大气压为 2×10^{-9} mbar，问此压力相当于多少地球大气压?

解答 $(2\times10^{-9}\ \text{mbar})\left(\frac{10^{-3}\ \text{bar}}{\text{mbar}}\right)\left(\frac{10^5\ \text{Pa}}{\text{bar}}\right)\left(\frac{1\ \text{atm}}{101\ 325\ \text{Pa}}\right)=2\times10^{-12}\ \text{atm}$

12.11 (a)将 SI 制的 R 值以 L · atm/K · mol 表示。(b) 以卡表示 R。

解答 (a)$R=8.314\ \text{J/K}\cdot\text{mol}=(8.314\ \text{N}\cdot\text{m/K}\cdot\text{mol})\left(\frac{1\ \text{atm}}{1.013\times10^5\text{N/m}^2}\right)\left(\frac{10^3\ \text{dm}^3}{1\ \text{m}^3}\right)\left(\frac{1\text{L}}{\text{dm}^3}\right)$

$=0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$

(b)

$$R=(8.314\ \text{J/K}\cdot\text{mol})\left(\frac{1\ \text{cal}}{4.184\ \text{J}}\right)=1.987\ \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

12.2 Boyle 定律，Charles 定律和气体联合定律

12.12 某直径均匀的毛细管放置在室内，室内压力为 0.9400atm，毛细管内空气柱被 8.00cm 长的 Hg 柱密封，当毛细管水平放置时，空气柱长 10.0cm(如图 12.1 所示)。问下列情况下，空气柱的长度是多少?

(a) 毛细管竖直放置，开口端朝下；

(b) 毛细管竖直放置，开口端朝上；

(c) 毛细管倾斜 45°放置，开口端朝上。

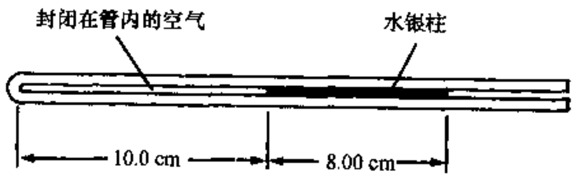


图 12.1

解答 此题用 torr 为单位最为方便。因而所给压力为

$$(0.9400\text{atm})\left(\frac{760.0\ \text{torr}}{1\ \text{atm}}\right)=714.4\ \text{torr}$$

空气柱的体积 V=空气柱的长度 $l\times$截面积 A，温度一定时：

$$P_1V_1=P_2V_2=P_1l_1A=P_2l_2A \qquad P_1l_1=P_2l_2$$

(a) 汞柱的质量加在空气柱上，气体压力增长了 8.00cmHg =80.0mmHg=80.0torr

$$P_2=714.4+80.0=794.4\text{torr}$$

$$l_2=\frac{P_1l_1}{P_2}=\frac{714.4\times10.0}{794.4}=8.99\text{cm}$$

(b) 空气的压力减少了 80.0torr。

$$P_2=634.4\text{torr}\qquad l_2=\frac{(714.4\text{ torr})(10.0\text{cm})}{6344\text{torr}}=11.3\text{cm}$$

(c) 汞柱的质量一部分加在空气柱上，一部分加在玻璃管上。汞柱的竖直高度对应的压力加在气体上。45°的直角三角形，各边比为 1∶1∶$\sqrt{2}$，因而汞的竖直高度$=\frac{(80.0\text{ mm})}{\sqrt{2}}=56.6\text{mm}$

所以压力为

$$(714.4\text{torr})+(56.6\text{torr})=771.0\text{torr}$$

$$l_2=\frac{714.4\text{ torr}\times10.0\text{ cm}}{771.0\text{ torr}}=9.27\text{cm}$$

12.13 某 1.00L，760torr 的气体在常温下压缩到 0.800L，求气体的末态压力。

解答 $PV=k=(760\text{ torr})(1.00\text{ L})=760\text{ torr}\cdot\text{L}$

压缩后：$PV=k, P(0.800\text{ L})=750\text{ torr}\cdot\text{L}$ 因此 $P=950$ torr

12.14 4.00L，0℃的气体在压力不变的条件下，温度变为 100℃，求末态的体积？

解答 $V_1=k'T_1$ 4.00L$=k'(0°+273°)=k'(273\text{K})$ $k'=0.01465$ L/K

末态：$V_2=k'T_2$ $V_2=(0.01465\text{ L/K})[(100+273)\text{K}]=5.46\text{L}$

注意：温度单位取开尔文，联立上两步得：

$$\frac{V_1}{T_1}=k'=\frac{V_2}{T_2}\quad V_2=\frac{V_1T_2}{T_1}=\frac{(4.00\text{ L})(373\text{ K})}{273\text{ K}}=5.46\text{ L}$$

12.15 2.00L，760torr 的气体，温度不变而压力变为 1.25atm 时，求末态的体积？

解答

	1	2
P	1.00 atm	1.25 atm
	760 torr	
V	2.00 L	V_2

$$P_1V_1=P_2V_2$$

$$V_2=\frac{P_1V_1}{P_2}=\frac{(1.00\text{ atm})(2.00\text{ L})}{1.25\text{ atm}}=1.60\text{ L}$$

12.16 2.00L，27℃，1.00atm 的气体变为 800torr，300L 的气体，求末态温度？

解答

	1	2
P	1.00 atm	(800/760) atm
V	2.00L	3.00L
T	300K	T_2

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad\frac{T_1}{P_1V_1}=\frac{T_2}{P_2V_2}$$

$$T_2=\frac{T_1P_2V_2}{P_1V_1}=\frac{(300\text{K})[(800/760)\text{atm}](3.00\text{L})}{(1.00\text{ atm})(2.00\text{ L})}=474\text{ K}$$

12.17 4.00L，30℃，1.00atm 的气体变为 0℃，800torr 的气体，求末态体积？

解答

	1	2
P	1.00 atm	(800/760) atm
V	4.00L	V_2
T	303K	273K

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}=\frac{(1.00\text{ atm})(4.00\text{ L})(273\text{ K})}{[(800/760)\text{atm}](303\text{ K})}=3.42\text{ L}$$

12.18 1.20atm，27℃的气体在压力不变的条件下加热到 57℃时，体积变为 4.75L。问初态气体体积是多少？

解答

	1	2
P	1.20 atm	1.20 atm
V	V_1	4.75 L
T	300 K	330K

由 Charles 定律：

$$V_1=\frac{V_2T_1}{T_2}=\frac{(4.75\ \text{L})(300\ \text{K})}{330\ \text{K}}=4.32\ \text{L}$$

12.19 如果气体初始状态是1.00atm，60℃，体积为2.22L，则当气体压力为1.11atm，体积为4.00L时，温度是多少？

解答

	1	2
P	1.00 atm	1.11 atm
V	2.22L	4.00 L
T	333 K	T_2

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad \frac{T_1}{P_1V_1}=\frac{T_2}{P_2V_2}$$

$$T_2=\frac{T_1P_2V_2}{P_1V_1}=\frac{(333\ \text{K})(1.11\ \text{atm})(4.00\ \text{L})}{(1.00\ \text{atm})(2.22\ \text{L})}=666\ \text{K}$$

12.20 0℃，1.00atm时气体体积为2.50L。将气体通入2.00L的容器中，问如何调整温度使压力为1.50atm？

解答 $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad T_2=\frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1}=\frac{(1.50\ \text{atm})(2.00\ \text{L})(0\text{K}+273\text{K})}{(1.00\ \text{atm})(2.50\ \text{L})}=328\ \text{K}$

因此，温度需增加55K，从273K调到328K。

12.21 填空。已知下表各气体发生表中所述的变化。

	初始条件			末态条件		
	压力	体积	温度	压力	体积	温度
(a)	760 torr	1.00 L	25 ℃	760 torr		200℃
(b)	1.00 atm	500 mL	127℃	——	200 mL	127℃
(c)	1.23 atm	700 mL	250 K	650 torr	—	200℃
(d)	600 lb/in.²	3.25 L	300 K	——	1.75 L	100℃
(e)	——	1.00 L	300 K	700 torr	3000mL	400K
(f)	800 torr	7.50 L	300 K	——	2.25 L	350 K

解答 (a)P是常数，因此，$V_2=V_1T_2/T_1=(1.00\ \text{L})(473\ \text{K})/(298\ \text{K})=1.59\ \text{L}$

(b)T是常数，因此 $P_2=P_1V_1/V_2=(1.00\ \text{atm})(500\ \text{mL})/(200\ \text{mL})=2.50\ \text{atm}$

(c)$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(1.23\ \text{atm})(700\ \text{mL})(473\ \text{K})}{(250\text{K})\left(\frac{650}{760}\ \text{atm}\right)}=1900\ \text{mL}=1.90\ \text{L}$

(d)$P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{(600\ \text{lb/in.}^2)(3.25\ \text{L})(373\ \text{K})}{(300\ \text{K})(1.75\ \text{L})}=1390\ \text{lb/in.}^2$

(e)$P_1=\frac{P_2V_2T_1}{T_2V_1}=\frac{(700\ \text{torr})(3.00\ \text{L})(300\ \text{K})}{(400\ \text{K})(1.00\ \text{L})}=1580\ \text{torr}$

(f)$P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{(800\ \text{torr})(7.50\ \text{L})(350\ \text{K})}{(300\ \text{K})(2.25\ \text{L})}=3110\ \text{torr}$

12.22 740torr压力下一定量氧气的体积为7.00L，若温度不变，求此气体在标准压力下的体积？

解答 标准压力为760torr，由 Boyle 定律知

$$P_1V_1=P_2V_2\quad 或\quad V_2=\frac{P_1}{P_2}V_1=\left(\frac{740\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}\right)(7.00\ \text{L})=6.82\ \text{L}$$

12.23 某理想气体在710torr，30.0℃的条件下体积为2600mL。求压力变为1.20atm，体积变为3.20L时的气体温度？

解答 分别将始、末态的PV的单位换算为同一单位，以便应用。

$$T_2=\frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1}=\frac{(1.20\ \text{atm})(760\ \text{torr/atm})(3.20\ \text{L})(303\text{K})}{(710\ \text{torr})(2.60\ \text{L})}=479\ \text{K}=206℃$$

12.24 一定量的氖气在 100℃时体积为 400mL。在压力不变的条件下求其 0℃时的体积？

解 由 Charles 定律：

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}\quad 或\quad V_2=\frac{T_2}{T_1}V_1=\frac{(0+273)\text{K}}{(100+273)\text{K}}(400\ \text{mL})=293\ \text{mL}$$

12.25 某钢罐装有 27℃，11.00atm 的 CO_2 气体。求钢罐及所装气体的温度升高到 100℃时气体的压力变为多少？

解 由 Gay-Lussac 定律：

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}\quad 或\quad P_2=\frac{T_2}{T_1}P_1=\left(\frac{(100+273)\text{K}}{(27+273)\text{K}}\right)(11.0\ \text{atm})=13.7\ \text{atm}$$

12.26 2.00L，760torr，27℃ 的气体膨胀到 3.00L 时温度变为 77℃，求末态压力是多少？

解

$$P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{(760\ \text{torr})(2.00\ \text{L})(350\ \text{K})}{(3.00\ \text{L})(300\ \text{K})}=591\ \text{torr}$$

12.27 15℃，760torr 的氨气体积为 20.0L，求其在 50℃，800torr 时的体积？

解 由联合气体定律（15℃＝288 K，50℃＝323 K）

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad 或\quad V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)=(20.0\ \text{L})\left(\frac{323\ \text{K}}{288\ \text{K}}\right)\left(\frac{760\ \text{torr}}{800\ \text{torr}}\right)=21.3\ \text{L}$$

12.28 18℃，1500torr 下 SO_2 气体体积为 4.3ft³，求其在标准状况下的体积？

解 标准状况指 0℃，760torr，也即 273K，760torr。所以

$$V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)=(4.3\ \text{ft}^3)\left(\frac{273\ \text{K}}{291\ \text{K}}\right)\left(\frac{1500\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}\right)=8.0\ \text{ft}^3$$

12.29 1.00atm，－20℃下气体体积为 2.00L。若其被压缩为 0.500L 温度为 40℃，则其压力是多少个大气压？

解 由联合气体定律：

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad 或\quad P_2=P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=(1.00\ \text{atm})\left(\frac{2.00\ \text{L}}{0.500\ \text{L}}\right)\left(\frac{313\ \text{K}}{253\ \text{K}}\right)=4.95\ \text{atm}$$

12.30 某定量气体在 758torr 压力下体积为 40.0ft³，若温度不变，求其在 700 torr 压力下的体积？

解

$$P_1V_1=P_2V_2\quad V_2=\frac{V_1P_1}{P_2}=(40.0\ \text{ft}^3)\left(\frac{758\ \text{torr}}{700\ \text{torr}}\right)=43.3\ \text{ft}^3$$

12.31 带有可动活塞的某汽缸中有 7.0atm 的气体 10L，在温度不变的条件下挤压活塞使气体体积压缩为 4.0L，求汽缸中的压力？

解

$$P_1V_1=P_2V_2\quad P_2=\frac{P_1V_1}{V_2}=\frac{(7.0\ \text{atm})(10\ \text{L})}{4.0\ \text{L}}=18\ \text{atm}$$

12.32 某一定量的氯气 20℃时体积为 25.0L。若压力不变，当温度为 45℃时其体积是多少？

解

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}\quad V_2=\frac{V_1T_2}{T_1}=\frac{(25.0\ \text{L})(45^\circ+273^\circ)}{20^\circ+273^\circ}=27.1\ \text{L}$$

12.33 一定量氢气被封闭在某一定体积的小室内。当此小室浸入到盛有冰水混合物的盆中，气体压力为 1000torr。

(a)当压力计表示出绝对压力为 400torr 时，气体的温度是多少？

(b)当小室放入到 100℃的环境中，气体压力是多少？

解 $P_1/T_1=P_2/T_2$　(Gay-Lussac 定律)

注意：冰水混合物的温度是 0℃。

$$\text{(a)}\ T_2=\frac{T_1P_2}{P_1}=\frac{(0℃+273℃)(400\ \text{torr})}{1000\ \text{torr}}=109\ \text{K}=-164℃$$

$$\text{(b)}\ P_2=\frac{P_1T_2}{T_1}=\frac{(1000\ \text{torr})(100℃+273℃)}{0℃+273℃}=1.37\times10^3\ \text{torr}$$

12.34 氨气在 15℃，763torr 下体积为 1000ft³。求其在－6℃，620torr 下体积变为多少？

解 $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$ $V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(763\ \text{torr})(1000\ \text{ft}^3)(267\ \text{K})}{(288\ \text{K})(620\ \text{torr})}=1140\ \text{ft}^3$

12.35 一定量某气体在 80℃,785torr 下体积为 350mL。问该气体在标准状况下的体积为多少?

解 $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$ $V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(785\ \text{torr})(350\ \text{mL})(273\ \text{K})}{(353\ \text{K})(760\ \text{torr})}=280\ \text{mL}$

12.36 如果一定量某气体在标准状况下的体积为 3.00L,求其在 300℃,25atm 时的体积?

解 $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$ $V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(3.00\ \text{atm})(1.00\ \text{L})(573\ \text{K})}{(273\ \text{K})(25\ \text{atm})}=0.25\ \text{L}$

12.37 如果某气体在 60℉,14.7 lbf/in² 下的体积为 15.7ft³,则在 100 ℉,35 lbf/in² 条件下其体积变为多少?

解 $60℉=\frac{5}{9}(60℃-32℃)=15.6℃=289\ \text{K}$ $100℉=\frac{5}{9}(100℃-32℃)=37.8℃=311\ \text{K}$

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(14.7\ \text{lbf/in}^2)(15.7\ \text{ft}^3)(311\ \text{K})}{(289\ \text{K})(35\ \text{lbf/in}^2)}=7.1\ \text{ft}^3$$

12.38 一定量的某气体在−30℃,556Pa 下的体积为 0.825L,当它的体积变为 2.00L、温度为 20℃时,其压力为多少?

解 $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$ $P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{(556\ \text{Pa})(0.825\ \text{L})(293\ \text{K})}{(243\ \text{K})(2.00\ \text{L})}=277\ \text{Pa}$

12.39 100K,0.150atm 下的 10.0L 氦气,当它的体积变为 30.0L,压力变为 0.200atm 时,其相应的温度为多少℃?

解 $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$ $T_2=\frac{T_1P_2V_2}{P_1V_1}=\frac{(100\ \text{K})(0.200\ \text{atm})(30.0\ \text{L})}{(0.150\ \text{atm})(10.0\ \text{L})}=400\ \text{K}=127\ ℃$

12.40 标准状况下 1mol 气体体积为 22.4 L,问

(a)需多大压力将 1.00mol O_2 压入到一个容积为 5.00L,温度为 100℃的容器中?

(b)若上述那些 O_2 的体积为 5.00L,压力不超过 3.00atm,则其最大温度是多少℃?

(c)若上述那些氧气所处条件为 100℃,3.00atm,则需多大容器来装这些气体?

解
$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$$

(a)$P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{(1.00\ \text{atm})(22.4\ \text{L})(373\ \text{K})}{(273\ \text{K})(5.00\ \text{L})}=6.12\ \text{atm}$

(b)$T_2=\frac{T_1P_2V_2}{P_1V_1}=\frac{(273\ \text{K})(3.00\ \text{atm})(5.00\ \text{L})}{(1.00\ \text{atm})(22.4\ \text{L})}=183\ \text{K}=-90\ ℃$

(c)$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(1.00\ \text{atm})(22.4\ \text{L})(373\ \text{K})}{(273\ \text{K})(3.00\ \text{atm})}=10.2\ \text{L}$

12.41 某容器装有标准状况下的氖气 3.87g。在 100℃,10.0atm 下,此容器能容纳多少克的氖气?

解 新的条件下,3.87g 氖气的体积为

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(1.00\ \text{atm})(V_1)(373\ \text{K})}{(273\ \text{K})(10.0\ \text{atm})}=0.137\ V_1$$

或为初始体积的 13.7%。

因而此容器能容纳 $(3.87\text{g})(V_1/0.137V_1)=28.2\text{g}$。

注意:解此题的一个更直接的方法是应用两次理想气体定律(参看 12.3 节)。

12.42 上层大气中某高度处,温度约为−100℃,密度是标准状况下地球大气密度的 10^{-9} 倍。假定大气均匀,问此高度处的气压是多少托?

解 $P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{P_1T_2}{T_1}\left(\frac{d_2}{d_1}\right)=\frac{(760\ \text{torr})(173\ \text{K})}{(273\ \text{K})}\times10^{-9}=4.8\times10^{-7}\ \text{torr}$

12.43 标准状况下氦气的密度是 0.1784kg/m³。如果一定量的标准状况下的某氦气通过改变温度和压力,体积膨胀为原体积的 1.400 倍,求其密度变为多少?

解 气体密度与体积成反比。

变化后的密度＝(0.1784kg/m³)(1/1.400)＝0.1274kg/m³

注意：1kg/m³＝1g/L。

12.44 标准状况下氧气的密度为 1.43g/L，求 17℃，800torr 时氧气的密度？

解 由联合气体定律知，理想气体的密度与热力学温度成反比，与压力成正比

$$d_2=d_1\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\left(\frac{P_2}{P_1}\right)=(1.43\ \text{g/L})\left(\frac{273\ \text{K}}{290\ \text{K}}\right)\left(\frac{800\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}\right)=1.42\ \text{g/L}$$

12.45 若 30℃，768torr 下某气体的密度为 1.35kg/m³，则其在标准状况下的密度是多少？

解 因为质量没有变，密度与体积成反比。

$$\frac{d_{\text{STP}}}{d_2}=\frac{V_2}{V_{\text{STP}}}\qquad\frac{P_{\text{STP}}V_{\text{STP}}}{T_{\text{STP}}}=\frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_{\text{STP}}T_2}{P_2T_{\text{STP}}}=\frac{V_2}{V_{\text{STP}}}=\frac{(760\ \text{torr})(303\text{K})}{(768\ \text{torr})(273\ \text{K})}=1.10\quad d_{\text{STP}}=1.10\ d_2=(1.10)(1.35\ \text{kg/m}^3)=1.48\ \text{kg/m}^3$$

12.46 某山的山顶温度计读数为 0℃，气压计读数为 710mmHg，山底温度为 30℃，压力为 760mmHg。试比较山顶和山底的空气密度。

解 密度与体积成反比

$$\frac{d_{\text{顶}}}{d_{\text{底}}}=\frac{V_b}{V_t}=\frac{T_bP_t}{T_tP_b}=\frac{(303\ \text{K})(710\ \text{mm Hg})}{(273\ \text{K})(760\ \text{mm Hg})}=1.04$$ 密度比是 1.04∶1。

12.47 0℃，1atm 下氮气的密度为 1.25kg/m³。标准状况下的 1 500cm³ 氮气在 0℃下被压缩到压力为 575atm 时气体体积为 3.92cm³，此时气体不遵守 Boyle 定律。问这种非理想气体的末态密度是多少？

解 因为氮气的质量不变，所以

末态密度＝初态质量/末态体积

＝(1.25kg/m³)(1500×10⁻⁶m³)/(3.92×10⁻⁶m³)

＝478kg/m³

12.48 27℃，95cm³ 的氧化亚氮气体用排水银法收集到某一有刻度的管子里，管内的水银柱比管外水银柱高 40mm。已知气压计读数为 750torr。

(a) 求这些气体在标准状况下时的体积？

(b) 求这些气体在 40℃，气压计读数为 745torr，且管内水银柱比管外水银柱低 25mm 时的体积？

解 由于　1torr＝1mm Hg

(a) $P_1=(750\ \text{torr})-(40\ \text{torr})=710\ \text{torr}\quad V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(710\ \text{torr})(95\ \text{cm}^3)(273\ \text{K})}{(300\ \text{K})(760\ \text{torr})}=81\ \text{cm}^3$

(b) $P_2=(745\ \text{torr})+(25\ \text{torr})=770\ \text{torr}\quad V_2=\frac{(710\ \text{torr})(95\ \text{cm}^3)(313\ \text{K})}{(300\ \text{K})(770\ \text{torr})}=91\ \text{cm}^3$

12.49 一定量某气体用排水银法收集到某一有刻度的管子里。温度为 20℃，体积为 50.0mL，管内的水银柱比管外水银柱高 100mm。已知气压计读数为 750torr。求在标准状况下时的体积？

解 因为管内的水银柱比管外水银柱高 100mm，所以气体压力比大气压(750torr)小 100mm Hg，即小 100torr，因此

标准状况下的体积＝(50.0mL)(273K/293K)((750－100)torr/760torr)＝39.8mL

12.50 通过观察细胞悬浮液上面的气体压力的减少，来测量酵母细胞悬浮液的呼吸作用，设计仪器以便使此气体体积固定为 16.0cm³；且使细胞对氧气的吸收引起整个压力发生变化。压力用气压计测量，气压计的液体密度为 1.034g/cm³。整个仪器装置浸入到一个 37℃的自动调温器中。30min 后，气压计开口端中的液体下降了 37mm。忽略氧气在酵母悬浮液中的溶解度，求每小时此细胞的耗氧率，以 mm³(标准状况下)O_2 表示。

解 将压力下降值转化为 mm Hg：

30min 内，(37mm)(1.034g/cm³)/(13.6g/cm³)=2.8mm Hg

或每小时 5.6mm Hg

所以在标准状况下：$V_2=P_1V_1T_2/T_1P_2$

$=(5.6\text{mm Hg})(16.0\text{cm}^3)(273\text{K})/(310\text{K}\times760\text{mm Hg})$

$=0.10\text{cm}^3=1.0\times10^2\text{mm}^3$

12.51 压力为 5.0atm 的某气体从 0℃加热到 56℃，同时体积压缩到原来的 1/3。求最终压力为多少个大气压？

解
$$P_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1V_2}=\frac{(5.0\text{ atm})(V_1)(546+273)\text{K}}{(273\text{ K})\left(\frac{1}{3}V_1\right)}=45\text{ atm}$$

12.52 75℃的氖气当其体积减少 15%，压力增加一倍，则其温度是多少？

解

初始条件	末态条件
P_1	$2P_1$
V_1	$0.850\ V_1$
75℃=348K	T_2

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}=\frac{(2P_1)(0.850\ V_1)}{T_2}$$

$$T_2=\frac{(2P_1)(0.850\ V_1)(348\text{ K})}{P_1V_1}=592\text{ K}$$

12.53 由 Charles 定律和 Gay-Lussac 定律推导联合气体定律。

解 Charles 定律认为对一定量气体，当 P 给定时，V/T 一定，因此 $V/T=f(m,P)$，f 是个未知函数。同理，Gay-Lussac 定律也可表示为 $P/T=g(m,V)$，g 是另一未知函数。第一个等式两边乘以 P，第二个等式两边乘以 V，得到两个表达式，每个表达式都等于 PV/T，因而彼此相等：

$$Pf(m,P)=Vg(m,V)$$

此式中，当 P 改变时，右边不改变，所以左边也不改变，因此一定是 m 的函数；类似地，当 V 改变时，等式左边不变，因此右边也不变，所以只是 m 的函数。因此：

$$Pf(m,P)=Vg(m,V)=h(m)$$

所以：
$$PV/T=h(m)$$

这就是联合气体定律(函数 $h(m)$ 是所研究气体的物质的量的常数倍)。

12.54 基于 Avogadro 的假设是正确的，S. Cannizzaro (1858)从而证明氢气是由偶数氢原子结合成的分子组成。Avogadro 假设认为相同温度和压力下相同体积的气体的分子数目相等。应用下表的数据，说明他是如何证明这个事实的。

气体/100℃	密度/(g/L)	含氢百分比
H_2	0.0659	100.0
HCl	1.19	2.76
水蒸气	0.589	11.2
氨	0.557	17.7
甲烷	0.524	25.1

解 每升气体氢的质量即密度乘以氢的百分含量，转化为分数，结果为

	每升中含氢/g	比率
H_2	0.0659	2
HCl	0.0328	1
水蒸气	0.0659	2
氨	0.0986	3
甲烷	0.1315	4

表中最后一纵栏表示一种物质与另一种物质的每升含氢的质量比。如果相同条件下所有气体体积相同时含有的分子数目相等，且一定体积的氢气含有的氢原子数是同体积的 HCl 中氢原子数的两

倍(因为它的质量是氢质量的两倍),那么每个氢气分子含有氢原子数一定是每个 HCl 所含氢数目的两倍。因而一个氢气分子中氢原子的数目是偶数的。

12.3 气体物质的量和理想气体定律

12.55 下列物质中,哪一个含有的 N 原子数目最多?

(a) 标准状况(0℃,1atm)下 22.4L N_2 (b) 500mL,2.00mol/L NH_3

(c) 1.00mol NH_4Cl (d) 6.02×10^{23}个 NO_2 分子。

解答 (a) 因为:1mol N_2 有 2mol N 原子,而 (b)1mol NH_3 有 1mol N 原子,(c)1mol NH_4Cl 有 1mol N 原子,(d)1mol NO_2 有 1mol N 原子。

12.56 求标准状况下 6.00L NH_3 的质量。

解答

$$m=\frac{6.00\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol(STP)}}\left(\frac{17.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=4.55\ \text{g}$$

12.57 求标准状况下 4.0g 氧气的体积。

解答 标况下 4.0g 氧气的体积=4.0g 氧气的物质的量×标准状况下的气体摩尔体积

$$=(4.0/32)(22.4)$$

$$=2.8\text{L}$$

12.58 22L 氯气与多少体积的氢气化合生成 HCl? 生成的 HCl 的体积是多少? 假定所有气体的温度和压力相同。

解答 此反应的配平后的方程式为:

$$H_2(g)+Cl_2(g)\longrightarrow 2HCl(g)$$

由此方程式知,1 分子氢气与 1 分子氯气反应生成 2 分子 HCl,但根据 Avogadro 假设,相同温度和压力下分子数相等的气体体积相等。所以此方程式也表示 1 体积氢气与 1 体积氯气反应生成 2 体积 HCl(*g*)。因此 22L H_2 与 22L Cl_2 反应生成 2×22 L=44L HCl。

12.59 多少体积的氢气能与 16ft³ N_2 化合生成氨? 生成的氨气的体积是多少? 已知所有气体处在同一温度和压力下。

解答

$$N_2(g)+3H_2\longrightarrow 2NH_3(g)$$

根据题 12.58 中的原理,16ft³ N_2 与 3×16=48ft³ H_2 反应生成

$$2\times16=32\text{ft}^3\ NH_3$$

12.60 计算 0.3000mol 气体在 60℃,0.821atm 条件下的体积?

解答

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.3000\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(333\ \text{K})}{0.821\ \text{atm}}=9.99\ \text{L}$$

12.61 某容器能容纳标准状况下的氧气 4.8g。问此容器可容纳标准状况下的氢气的质量是多少?

解答 在同一温度和压力下,相同体积含有的氢气和氧气的物质的量相等。

$$n(H_2)=n(O_2)=\frac{4.8\ \text{g}}{32.0\ \text{g/mol}}=0.15\ \text{mol}\qquad (0.15\ \text{mol}\ H_2)\left(\frac{2.00\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=0.30\ \text{g}\ H_2$$

12.62 求 8.40g N_2 在 $t=100℃$,$P=800\text{torr}$ 时的体积。

解答

$$(8.40\ \text{g}\ N_2)\left(\frac{1\ \text{mol}\ N_2}{28.0\ \text{g}\ N_2}\right)=0.300\ \text{mol}\ N_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.300\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(373\ \text{K})}{(800/760)\ \text{atm}}=8.73\ \text{L}$$

12.63 为了节约宇宙飞船中的氧气供应,有人建议用氢气来还原呼出的 CO_2,使其转变为水。每个宇宙航行员每天呼出的 CO_2 约 1.00 kg 。某实验催化剂转化器以每分钟 600mL(标准状况下)的速率还原 CO_2。问:为了跟上每个宇航员呼出的 CO_2 的量,此转化器的工作时间百分比为多少?

解答 以一天为基准。

$$(1000\ g)\left(\frac{1\ mol}{44.0\ g}\right)=22.7\ mol\ CO_2(产出)$$

转换器连续工作能力$\left(\frac{0.600\ L}{min}\right)\left(\frac{1\ mol}{22.4\ L(STP)}\right)\left(\frac{60\ min}{h}\right)\left(\frac{24\ h}{day}\right)=38.6\ mol/d$

$$\left(\frac{22.7\ mol}{38.6\ mol}\right)(100\%)=58.8\%$$

12.64 自然界某气体样品含 CH_4 84%，C_2H_6 10%，C_3H_8 3%，N_2 3%(体积分数)。如果通过一系列催化反应把所有气体的碳原子完全转化为丁二烯 C_4H_6，问 100g 此气体能制多少丁二烯？

解答 分子量分别为：$CH_4=16.0$，$C_2H_6=30.0$，$C_3H_8=44.0$，$N_2=28.0$，$C_4H_6=54.0$。因为气体混合物中摩尔百分比等于体积百分比，故

100mol 气体混合物 = 84 mol CH_4 + 10 mol C_2H_6 + 3mol C_3H_8 + 3mol N_2

= 84(16.0 g CH_4) + 10(30.0 g C_2H_6) + 3(44.0g C_3H_8) + 3(28.0g N_2)

= 1860 g 自然界此气体

100 mol 混合气体中碳的物质的量是　$84\times1+10\times2+3\times3=113mol$

因为 4mol 的碳生成 1mol(54.0 g)C_4H_6，

所以 113mol 碳生成：(113/4)(54.0g/mol) = 1530 g C_4H_6

即 1860 g 此自然界气体生成 1530g C_4H_6。所以 100 g 此自然界气体生成

(100/1860)(1530g) = 82.0 g C_4H_6。

12.65 1.216g SO_2 在 18℃，755torr 条件下的体积为多少？

解答

$$(1.216\ g\ SO_2)\left(\frac{1\ mol\ SO_2}{64.06\ g\ SO_2}\right)=0.0190\ mol\ SO_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.0190\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(291\ K)}{(755/760)\ atm}=0.457\ L$$

12.66 求 14 g N_2O 在标准状况下的体积。

解答

$$(14\ g)\left(\frac{1\ mol}{44\ g}\right)=0.32\ mol$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.32\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(273\ K)}{1.00\ atm}=7.2\ L$$

12.67 1.00atm，4 ℃ 下 18.0g 纯水的体积是多少？

解答

$$(18.0\ g)(1.00\ mL/1.00g)=18.0\ mL$$

不能应用理想气体定律解此题，因为 4 ℃ 的水不是气体。

12.68 计算 100 ℃时需要多少克的氢气充入气球，使气球膨胀到某体积 V？已知需 25℃的氦气 3.5g 充入气球，使气球的体积膨胀为 0.5V，而且两种情况下压力相等。

解答 当物理量确切值未知，只知与别的量的关系时，常常将一个方程式与另一个方程式相除可消除许多未知量，如

$$\begin{matrix}P(H_2)V(H_2)=n(H_2)RT(H_2)\\P(He)V(He)=n(He)RT(He)\end{matrix}\quad 相除\quad \frac{P(H_2)V(H_2)}{P(He)V(He)}=\frac{n(H_2)RT(H_2)}{n(He)RT(He)}$$

此题中：$P(H_2)=P(He)$，$\frac{1}{2}V(H_2)=V(He)$，$T(H_2)=373\ K$，$T(He)=298\ K$

因此

$$\frac{V(H_2)}{\frac{1}{2}V(H_2)}=\frac{n(H_2)(373\ K)}{n(He)(298\ K)}$$

$$n(H_2)=\frac{2(298)}{373}n(He)=\left(\frac{2(298)}{373}\right)\left(\frac{3.5\ g}{4.0\ g/mol}\right)=1.4\ mol\ H_2$$

$$(1.4\ mol\ H_2)(2.0\ g/mol)=2.8\ g\ H_2$$

12.69 液化气主要成分是甲烷(MW=16.0)。某 10.0m^3 罐能贮存 −164℃，1.0atm 下的密度为 415 kg/m^3 的液化气。计算此气罐容纳相等量的液化气在 20℃，1.00atm 下的气体的体积。

解答 液态：

$$(10.0\ m^3)\left(\frac{415\ kg}{m^3}\right)\left(\frac{1000\ mol}{16.0\ kg}\right)=2.59\times10^5\ mol$$

气态：$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(2.59\times10^{5}\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(293\text{K})}{1.00\ \text{atm}}=6.24\times10^{6}\ \text{L}=6240\ \text{m}^3$

12.70 电子吸尘器管在生产期间被密封，压力为 1.8×10^{-5} torr，温度 27℃，管子的体积为 100cm^3，求管内的气体分子数？

解 $$n=\frac{PV}{RT}=\frac{\{[(1.8\times10^{-5})/(760)]\text{atm}\}(0.100\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}=9.6\times10^{-11}\ \text{mol}$$

$$(9.6\times10^{-11}\ \text{mol})(6.02\times10^{23}\text{分子/mol})=5.8\times10^{13}\text{分子}$$

12.71 求(a)题 12.17 中；(b)题 12.18 中气体的物质的量。

解 (a) $n=\frac{(1.00\ \text{atm})(4.00\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(303\text{K})}=0.161\ \text{mol}$

(b) $n=\frac{(1.20\ \text{atm})(4.75\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(330\ \text{K})}=0.210\ \text{mol}$

12.72 25.0g 氩气在 90℃，735torr 下的体积是多少？

解 $$n=\frac{m}{\text{MW}},V=\frac{mRT}{(\text{MW})P}=\frac{(25.0\ \text{g})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(363\ \text{K})}{(39.9\ \text{g/mol})[(735/760)\ \text{atm}]}=19.3\ \text{L}$$

• 另一方法

标准状况下，25.0 g 氩气的体积为

$$V_1=\left(\frac{25.0}{39.9}\ \text{mol}\right)(22.4\ \text{L/mol})=14.0\ \text{L}$$

将标准状况下的体积转化为实际条件下的体积为

$$V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)=(14.0\ \text{L})\left(\frac{363\ \text{K}}{273\ \text{K}}\right)\left(\frac{760\ \text{torr}}{735\ \text{torr}}\right)=19.3\ \text{L}$$

12.73 分析铁陨石研究其中氩的同位素含量，每千克陨石中 ^{36}Ar 的量是 0.200mm^3（标准状况下）。如果每一 ^{36}Ar 原子是由于一个简单宇宙事件造成的，那么对每千克陨石，有多少次这样的事件？

解 $$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\ \text{atm})(0.200\times10^{-6}\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\ \text{K})}=8.92\times10^{-9}\ \text{mol}$$

$(8.92\times10^{-9}\ \text{mol})\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{个原子}}{\text{mol}}\right)=5.4\times10^{15}$个原子　因此，有 5.4×10^{15} 个事件

12.74 实验室中水银扩散泵可被用来产生高度真空。冷阱放置在泵与系统之间以便被抽空。这些能引起水银气的凝结，阻止水银扩散回系统中。此系统中水银蒸气的压力是冷阱温度下水银的蒸气压。求在−120℃的冷阱中每单位体积水银原子的数目？此温度下水银的蒸气压为 10^{-16} torr。

解 摩尔/升 $=\frac{n}{V}=\frac{P}{RT}=\frac{(10^{-16}/760)\ \text{atm}}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(153\ \text{K})}=1.0\times10^{-20}\ \text{mol/L}$

原子数/升 $=(1.0\times10^{-20}\ \text{mol/L})(6.0\times10^{23}\text{原子/mol})=6000$ 原子/L 或 6 原子/cm^3

12.75 求 27℃，2.00 atm 下 H_2S 气体的密度？

解 $$PV=nRT\quad n=m/\text{MW}\quad PV=mRT/\text{MW}$$

$$d=\frac{m}{V}=\frac{P(\text{MW})}{RT}=\frac{(2.00\ \text{atm})(34.0\ \text{g/mol})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}=2.76\ \text{g/L}$$

12.76 20℃，6.00 atm 甲烷的密度约为多少？

解 $$d=\frac{P(\text{MW})}{RT}=\frac{(16.0\ \text{g/mol})(6.00\ \text{atm})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(293\ \text{K})}=3.99\ \text{g/L}$$

• 另一方法

$$\text{密度}=\frac{1\ \text{mol 的质量}}{1\ \text{mol 的体积}}=\frac{1.60\ \text{g}}{(22.4\ \text{L})\left(\frac{1.00\ \text{atm}}{6.00\ \text{atm}}\right)\left(\frac{293\ \text{K}}{273\ \text{K}}\right)}=3.99\ \text{g/L}$$

11.77 某汽缸能容纳 30.0atm，25℃的氧气 370 g。如果汽缸首先被加热到 75℃，然后打开阀直到汽缸内气压降为 1.00 atm 但温度仍为 75℃，那么逸出的气体质量是多少？

解 由初始状态可求出汽缸体积：

$$n=(370\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{32.0\ \text{g}}\right)=11.6\ \text{mol}$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(11.6\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{30.0\ \text{atm}}=9.43\ \text{L}$$

汽缸剩余气体的物质的量：$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\ \text{atm})(9.43\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(348\ \text{K})}=0.330\ \text{mol}$

$$(0.330\ \text{mol})\left(\frac{32.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=10.6\ \text{g}\qquad (370\ \text{g 初始})-(10.6\ \text{g 末态})=359\ \text{g 逸出}$$

12.78 某一冷藏罐装有 25 ℃，3.00 atm 的氟利昂（$C_2Cl_2F_4$）气体 5.00L。此罐渐渐开始泄漏，发现后修补时已漏掉 76.0 g 气体。问罐中剩下的气体在 25 ℃的压力为多少？

解答 初始状态时气体的质量，计算如下：

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(3.00\ \text{atm})(5.00\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}=0.613\ \text{mol}\qquad (0.613\ \text{mol})\left(\frac{171\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=105\ \text{g}$$

剩下气体的量及最终压力计算如下：

$$(105\ \text{g})-(76\ \text{g})=29\ \text{g}\qquad (29\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{171\ \text{g}}\right)=0.17\ \text{mol}$$

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.17\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{5.00\ \text{L}}=0.83\ \text{atm}$$

12.79 一定量的氢气在某温度和压力下体积为 30 mL。求一半量的此气体在热力学温度是初始热力学温度的 3 倍、压力为初始压力 1/9 的条件下的体积？

解答

	初始	末态
V	30.0 mL	V_2
P	P_1	$P_2=\frac{1}{9}P_1$
T	T_1	$T_2=3T_1$
n	n_1	$n_2=\frac{1}{2}n_1$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2}=\frac{n_1RT_1}{n_2RT_2}=\frac{P_1(30.0\ \text{mL})}{\left(\frac{1}{9}P_1\right)(V_2)}=\frac{n_1T_1}{\left(\frac{1}{2}n_1\right)(3T_1)}\qquad V_2=\left(\frac{1}{2}\right)(3)(9)(30.0\ \text{mL})=405\ \text{mL}$$

12.80 10.0 L 的汽缸装有 4.00atm，17℃ 的氧气，汽缸渐渐开始泄漏。修补时，汽缸中剩下的氧气压强为 2.50atm，温度仍为 17℃。问有多少摩尔气体逸出？

解答 逸出气体物质的量＝初始气体量－末态气体量＝$\frac{(4.00)(10.0)}{(0.0821)(290)}-\frac{(2.50)(10.0)}{(0.0821)(290)}=$ 0.630 mol

12.81 作为交通工具燃料，氢气的一个重要性质是它的紧密性。比较在下列情况下每立方米可利用的氢原子数目：

(a)14.0MPa，300 K 的氢气　(b)20 K，密度为 70.0kg/m³的液态氢　(c) 固态化合物 $DyCo_3H_5$，在 300 K 其密度为 8200kg/m³，所有氢都能用来燃烧。

解答 (a)1.00 atm=100.9 kPa ［见习题 12.3(b)；一个更为精确的值为 101.3 kPa］

$$P=14.0\ \text{MPa}=(14.0\times10^3\ \text{kPa})\left(\frac{1\ \text{atm}}{100.9\ \text{kPa}}\right)=139\ \text{atm}$$

$$T=300\ \text{K}\qquad V=1.00\ \text{m}^3=1000\ \text{L}$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(139\ \text{atm})(1000\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}=5.63\times10^3\ \text{mol}$$

$$(5.63\times10^3\ \text{mol})\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{分子 H}_2}{\text{mol H}_2}\right)\left(\frac{2\ \text{原子}}{\text{分子}}\right)=6.8\times10^{27}\text{原子}$$

(b)$(70.0\ \text{kg})\left(\frac{1000\ \text{g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol H}_2}{2.0\ \text{g H}_2}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{分子 H}_2}{\text{mol H}_2}\right)\left(\frac{2\ \text{原子 H}}{\text{分子 H}_2}\right)=4.2\times10^{28}\text{原子 H}$

(c)　$(8200\ \text{kg DyCo}_3\text{H}_5)\left(\frac{1000\ \text{g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol 化合物}}{344.2\ \text{g}}\right)\left(\frac{5\ \text{mol H}}{\text{mol 化合物}}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\ \text{H 原子}}{\text{mol H}}\right)$

$=7.2\times10^{28}$原子

12.82 向 4℃，105mL 纯水中通 NH_3 达饱和，生成的溶液密度为 0.900g/mL，NH_3 质量分数

为 30.0%。求此氨溶液的体积，以及此饱和溶液所含的 NH_3 在 5℃，775torr 下的气体体积？

解

$$(105\ \text{mL 水})\left(\frac{1.000\ \text{g 水}}{\text{mL 水}}\right)\left(\frac{100\ \text{g 溶液}}{70.0\ \text{g 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{mL 溶液}}{0.900\ \text{g 溶液}}\right)=167\ \text{mL}$$

$$(105\ \text{mL 水})\left(\frac{1.000\ \text{g 水}}{\text{mL 水}}\right)\left(\frac{30.0\ \text{g NH}_3}{70.0\ \text{g 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol NH}_3}{17.0\ \text{g NH}_3}\right)=2.65\ \text{mol NH}_3$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(2.65\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(278\ \text{K})}{(775/760)\ \text{atm}}=59.3\ \text{L}$$

12.83 某空钢罐连同阀共重 125 lb，它的容积为 1.50ft³。当此罐充入氧气达 2000 lbf/in³，温度为 25℃时，求此充满气的罐中 O_2 的重量百分比？假定可应用理想气体定律。

解 $(125\ \text{lb})\left(\frac{1\ \text{kg}}{2.20\ \text{lb}}\right)=56.8\ \text{kg}\quad V=(1.50\ \text{ft}^3)\left(\frac{(12.0)(2.54)\text{cm}}{\text{ft}}\right)^3\left(\frac{1\ \text{L}}{1000\text{cm}^3}\right)=42.5\ \text{L}$

$$P=(2000\ \text{lbf/in}^2)\left(\frac{1\ \text{atm}}{14.7\ \text{lbf/in}^2}\right)=136\ \text{atm}$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(136\ \text{atm})(42.5\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}=236\ \text{mol}$$

$$(236\ \text{mol})\left(\frac{0.032\ \text{kg}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{2.2\ \text{lb}}{\text{kg}}\right)=16.6\ \text{lb O}_2\quad\left(\frac{16.6\ \text{lb}}{(125\ \text{lb})+(16.6\ \text{lb})}\right)(100\%)=11.7\%$$

12.84 纯氧气不一定是封闭燃料系统氧的最紧凑来源，因为封闭气体必须有汽缸，而汽缸有一定质量。别的紧凑来源有过氧化氢和过氧化锂，它们产氧反应为

$$2H_2O_2=2H_2O+O_2\qquad 2Li_2O_2=2Li_2O+O_2$$

求下列"可用"氧的质量百分比：(a)65%(质量)的 H_2O_2；(b)纯 Li_2O_2。忽略容器的质量，并与题 12.83 比较。

解 (a)1.00kg 样品中含 650g H_2O_2

$$(650\ \text{g H}_2\text{O}_2)\left(\frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}_2}{34.0\ \text{g H}_2\text{O}_2}\right)\left(\frac{1\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol H}_2\text{O}_2}\right)\left(\frac{32.0\ \text{g O}_2}{\text{mol O}_2}\right)=0.31\times10^3\ \text{g O}_2=0.31\ \text{kg O}_2$$

31%O_2 可用

(b) $$(1.00\times10^3\ \text{g Li}_2\text{O}_2)\left(\frac{1\ \text{mol Li}_2\text{O}_2}{45.88\ \text{g Li}_2\text{O}_2}\right)\left(\frac{1\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol Li}_2\text{O}_2}\right)\left(\frac{32.0\ \text{g O}_2}{\text{mol O}_2}\right)=0.35\times10^3\ \text{g O}_2$$

$=0.35\ \text{kg O}_2$

35% O_2 可用

12.85 如果 N_2 的温度、压力、体积分别从 220 ℃，3.00 atm，1.65 L 变为 110 ℃，0.700 atm，1.00 L，则 N_2 逸出的量占原来的百分比是多少？

解

$$n_1=\frac{(3.00\ \text{atm})(1.65\ \text{L})}{R(493\ \text{K})}\qquad n_2=\frac{(0.700\ \text{atm})(1.00\ \text{L})}{R(383\ \text{K})}$$

$$\text{剩余分数}=\frac{n_2}{n_1}=\frac{(0.700\ \text{atm})(1.00\text{L})/R(383\ \text{K})}{(3.00\ \text{atm})(1.65\ \text{L})/R(493\ \text{K})}=0.182$$

逸出分数$=1.00-0.182=0.818$　逸出百分数$=81.8\%$

12.4 Dalton 定律

12.86 证明：同一温度和压力下，两气体混和前的体积之比等于两气体混合后的分压之比。

解 混合前，两气体的 T、P 相等：

$$V_1/V_2=(n_1RT/P)/(n_2RT/P)=n_1/n_2$$

混合后，T、V 相同：

$$P_1/P_2=(n_1RT/V)/(n_2RT/V)=n_1/n_2$$

可见"体积百分比"和"摩尔百分比"是相等的，"分压百分比"也因与"摩尔百分比"相等而被应用。

12.87 某混合气体的压强为 760torr，体积含量为：N_2 55.0%，O_2 25.0 %，CO_2 20.0 %，问每种气体的分压是多少？

解 气体的基本属性是：气体混合物中每种组分气体充满容器整个空间，体积为气体混合物的体积。每种组分的体积百分比指的是混合前每种气体的体积与混合后的总体积的比。因而 760torr

55.0 体积的 N_2,760torr 25.0 体积的 O_2,760torr 20.0 体积的 CO_2 混合后的混合气体体积为 100 体积,压力为 760torr。因为混合后每种组分气体的体积都增加,所以分压力一定都成比例减少(Boyle 定律)。

N_2 分压=(760 torr)(55.0/100)=418 torr

氧气分压=(760 torr)(25.0/100)=190 torr

CO_2 分压=(760 torr)(20.0/100)=152 torr

检查:总压=分压之和　　=760 torr

12.88 一个含有 27.0℃ 1.00g H_2 的 1.00L 容器与一个含有 27.0 ℃ 88.0 g CO_2 的 2.00 L 容器接通。当气体充分混和后,求分压和总压(以 atm 表示)。

解答

$$(1.00\ g\ H_2)\left(\frac{1\ mol\ H_2}{2.00\ g\ H_2}\right)=0.500\ mol\ H_2$$

$$(88.0\ g\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{44.0\ g\ CO_2}\right)=2.00\ mol\ CO_2$$

$$P(H_2)=\frac{n(H_2O)RT}{V}=\frac{(0.500\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(300\ K)}{3.00\ L}=4.10\ atm$$

$$P(CO_2)=\frac{(2.00\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(300\ K)}{3.00\ L}=16.4\ atm$$

$$P(总)=(4.10\ atm)+(16.4\ atm)=20.5\ atm$$

12.89 20℃某气体混合物中每组分的分压为:H_2 150torr;CO_2 200 torr;甲烷 320torr;乙烯 105 torr。问混合气体的总压是多少? H_2的体积百分比是多少?

解答　混合物的总压力=分压之和=150+200+320+105=775torr

H_2 的体积百分比=H_2 的分压/总压=150torr /775torr=0.194=19.4%

12.90 含有 220torr 氧气的 200mL 长颈瓶与某含有 100torr N_2 的 300 mL 长颈瓶接通,使每种气体充分混合。假定温度不发生改变,问最终混合气体中每种气体的分压和混合气体总压是多少?

解答　总体积为 500mL。

氧气:
$$P_{末态}=P_{初始}\left(\frac{V_{初始}}{V_{末态}}\right)=(220\ torr)\left(\frac{200}{500}\right)=88\ torr$$

氮气:
$$P_f=P_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)=(100\ torr)\left(\frac{300}{500}\right)=60\ torr$$

$$总压=(88\ torr)+(60\ torr)=148\ torr$$

12.91 如果用排水法收集了 3.00L,27 ℃的 O_2,气压计读数为 787 torr,那么其中的干气体在 0 ℃,1.00atm 下的体积是多少?假定气体遵循理想气体行为,27℃ 水的蒸气压为 27 torr。

解答

$$P(O_2)=(787\ torr)-(27\ torr)=760\ torr=1.00\ atm$$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00)(3.00)}{(0.0821)(300)}=0.122\ mol$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.122\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(273\ K)}{1.00\ atm}=2.73\ L$$

12.92 用排水法收集到 23℃,800torr 的 O_2 100mL。求干燥氧气的体积(标准状况下)。已知 23 ℃时水的蒸气压为 21.1 torr。

解答　收集的气体为 O_2 与水蒸气的混合物,23 ℃混合气体中水蒸气的分压为 21.1 torr,因此

氧气的压力=总压力-水蒸气的压力=(800torr)-(21torr)=779torr

因而,对于 O_2,V_1=100 mL,T_1=23+273=296K,P_1=779 torr,转化为标准状况下的体积为

$V_2=V_1(T_2/T_1)(P_1/P_2)$=(100 mL)(273K/296K)(779torr/760torr)=94.5mL

12.93 在一次耗时 6.00min 的基础代谢检测中,将某病人呼出的空气在 20℃用排水法测得 52.5L。已知 20 ℃水的蒸气压为 17.5 torr,气压计读数为 750 torr。分析发现,此病人呼出的空气 16.76%(体积)是氧气,而吸人的空气 20.32%(体积)为 O_2(两者都是以干气体为基准)。忽略水对任何气体的溶解性,且忽略此病人呼吸前、后的空气的总

体积差。求此病人每分钟氧气的消耗率，以 mL(标准状况下)表示。

解 STP 下干空气体积 $=(52.5\ \text{L})\left(\frac{273\ \text{K}}{293\ \text{K}}\right)\left[\frac{(750-17.5)\text{torr}}{760\ \text{torr}}\right]=47.1\ \text{L}$

氧气的消耗率＝所消耗氧气的体积(标准状况下)/所用时间

$=(0.2032-0.1675)(47.1\text{L})/6.00\text{min}$

$=0.280\text{L/min}=280\text{mL/min}$

12.94 用排水法收集到 25℃，755torr 的氮气 0.55 L，此气体含有饱和的水蒸气。求干氮气的体积(标准状况下)。已知 25℃水的蒸气压为 23.8 torr。

解

$$P(N_2)=P(总)-P(H_2O)=(755\ \text{torr})-(23.8\ \text{torr})=731\ \text{torr}$$

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(0.550\ \text{L})(731\ \text{torr})(273\ \text{K})}{(298\ \text{K})(760\ \text{torr})}=0.485\ \text{L}$$

12.95 某干气体标准状况下的体积为 150mL。如果用排水法收集同量的该气体，温度为 23 ℃，总压为 745 torr，那么该气体的体积是多少？已知 23 ℃，水的蒸气压为 21torr。

解 必须使用干气体的最终压力(假设将干气体膨胀到 V_2，然后通入水蒸气，这使总压力增加，而体积不变)

$$P(g)=P(总)-P(H_2O)=(745\ \text{torr})-(21\ \text{torr})=724\ \text{torr}$$

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{(760\ \text{torr})(150\ \text{mL})(296\ \text{K})}{(273\ \text{K})(724\ \text{torr})}=171\ \text{mL}$$

12.96 通过氮的氧化物的选择性吸收分析 N_2、NO 和 NO_2 的混合气体。混合气体的初态体积为 2.74 cm³。用水吸收 NO_2 后，体积变为 2.02 cm³。剩余气体通入到 $FeSO_4$ 溶液并振荡吸收 NO 后，体积为 0.25 cm³。所有体积都是在气压计压力下测得的。不计水的蒸气压，求原始混合气体中，每种气体的体积百分比。

解

$$N_2\ 的百分含量=\left(\frac{0.25\ \text{cm}^3}{2.74\ \text{cm}^3}\right)(100\%)=9.1\%$$

$$NO\ 的百分含量=\left(\frac{(2.02-0.25)\text{cm}^3}{2.74\ \text{cm}^3}\right)(100\%)=64.6\%$$

$$NO_2\ 的百分含量=\left(\frac{(2.74-2.02)\text{cm}^3}{2.74\ \text{cm}^3}\right)(100\%)=26.3\%$$

12.97 某 250 mL 长颈瓶含有氪气，压力为 500 torr；某 450 mL 长颈瓶含有氦气，压力为 950torr。将两长颈瓶用一个活塞连通，以使两瓶内的气体混合。假定所有操作是在恒定温度下进行的，求混合气体中的最终压力和每种气体体积百分比。不计活塞的体积。

解

$$P_2(\text{Kr})=P_1(\text{Kr})\left(\frac{V_1}{V_2}\right)=(500\ \text{torr})\left(\frac{250\ \text{mL}}{700\ \text{mL}}\right)=179\ \text{torr}$$

$$P_2(\text{He})\left(\frac{V_1}{V_2}\right)=(950\ \text{torr})\left(\frac{450\ \text{mL}}{700\ \text{mL}}\right)=611\ \text{torr}$$

总压＝790 torr　Kr 的百分含量 $=\left(\frac{179\ \text{torr}}{790\ \text{torr}}\right)(100\%)=22.7\%$　He 的百分含量为 77.3%

12.98 80 ℃水的蒸气压为 355 torr。某 100mL 容器，含有水蒸气饱和的 O_2，温度为 80℃，气体总压为 760torr 。将此容器的气体用泵吸入到 50.0mL 的某容器中，温度不变。求最终平衡时的氧气和水蒸气的分压各为多少？总压为多少(不计任何凝结水的体积)？

解 水的分压不变，仍为 355torr；过量的水蒸气凝结。O_2 的分压增加一倍：2(760－355)＝810torr。总压是两分压之和，为 1165torr。

12.99 证明：对混合气体，$P_{总}V=n_{总}RT$

解 气体的总物质的量为

$$n(总)=n_1+n_2+\cdots=\frac{P_1V_1}{RT_1}+\frac{P_2V_2}{RT_2}+\cdots$$

因为混合气体中所有气体都处在同一容器中，所以它们的体积相同，温度相等。所以

$$n(总)=\frac{P_1V}{RT}+\frac{P_2V}{RT}+\cdots=\frac{V}{RT}(P_1+P_2+\cdots)$$

因而，$n(总量)RT=V(P_1+P_2+\cdots)=VP(总)$

12.100 用排水法收集到的 O_2 温度为25℃，气体总压为765torr，容器体积为2.00L。求收集到的 O_2 的物质的量。

解答 25 ℃的水的蒸气压为24 torr。氧气的分压为765－24＝741torr，所以氧气的物质的量为：

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{\left(\frac{741}{760}\text{ atm}\right)(2.00\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298)}=0.0797\text{ mol}$$

12.101 将2.0g N_2，0.40g H_2，9.0g O_2 在27℃下都通入到1.00L的容器中去，求容器的总压？

解答 参见题12.99。

$$n(总)=\left(\frac{2.0\text{ g}}{28.0\text{ g/mol}}\right)+\left(\frac{0.40\text{ g}}{2.0\text{ g/mol}}\right)+\left(\frac{9.0\text{ g}}{32.0\text{ g/mol}}\right)=0.55\text{ mol}$$

$$P(总)=\frac{(0.55\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{1.00\text{ L}}=14\text{ atm}$$

12.102 通过一个阀将含有5.65 g N_2 的某15.0 L的容器与含有5.00 g O_2 的某6.00L的容器连通。阀打开后，气体充分混合，求27℃时的总压和各气体的分压？

解答 混合后的气体总体积为21.0L。

$$(5.65\text{ g N}_2)\left(\frac{1\text{ mol N}_2}{28.0\text{ g}}\right)=0.202\text{ mol N}_2\quad(5.00\text{ g O}_2)\left(\frac{1\text{ mol O}_2}{32.0\text{ g}}\right)=0.156\text{ mol O}_2$$

$$P(N_2)=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.202\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{21.0\text{ L}}=0.237\text{ atm}$$

$$P(O_2)=\frac{(0.156\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{21.0\text{ L}}=0.183\text{ atm}$$

$$P(总)=P(N_2)+P(O_2)=(0.237\text{ atm})+(0.183\text{ atm})=0.420\text{ atm}$$

12.103 18 ℃时，向某5.00L容器中通入0.200mol H_2，20.0g CO_2 和14.00 g O_2，求容器中总压和各气体的分压？

解答

$$p(H_2)=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.200\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(291\text{ K})}{5.00\text{L}}=0.956\text{ atm}$$

$$n(CO_2)=(20.0\text{ g})\left(\frac{1\text{ mol}}{44.0\text{ g}}\right)=0.4545\text{ mol CO}_2$$

$$P(CO_2)=\frac{(0.4545\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(291\text{ K})}{5.00\text{ L}}=2.17\text{ atm}$$

$$n(O_2)=(14.00\text{ g})\left(\frac{1\text{ mol}}{32.00\text{ g}}\right)=0.4375\text{ mol O}_2$$

$$P(O_2)=\frac{(0.4375\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(291\text{ K})}{5.00\text{ L}}=2.09\text{ atm}$$

$$P(总量)=(0.956\text{ atm})+(2.17\text{ atm})+(2.09\text{ atm})=5.22\text{ atm}$$

12.104 在25℃，740torr下用排水法收集到10.5L O_2，求此气体的质量是多少克？已知25℃水的蒸气压是24 torr。

解答

$$P(O_2)=P(总量)-P(水蒸气)=(740\text{ torr})-(24\text{ torr})=716\text{ torr}$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{\left(\frac{716}{760}\text{ atm}\right)(10.5\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K})}=0.404\text{ mol}\quad(0.404\text{ mol})\left(\frac{32.0\text{ g}}{\text{mol}}\right)=12.9\text{ g}$$

12.105 25℃时，将0.10mol N_2，0.30mol H_2 和0.20mol He通入10.0 L的容器中，求：

(a)每种气体的体积、温度和压力；

(b)总压；

(c)若将0.20mol NH_3 和0.20 mol He在相同温度下通入到某形状相同大小相等的容器中去，则容器总压为多少？

(d)在第一个容器中，若某反应将 N_2 和 H_2 部分转化为 NH_3，则容器中的总压是升

高还是降低？

解 (a)对每种气体 $V=10.0\ L$；$T=298\ K$

$$P(N_2)=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.10\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}{10.0\ L}=0.24\ atm$$

同理　$P(H_2)=0.73\ atm$　$P(He)=0.49\ atm$

(b)$P(总)=P(N_2)+P(H_2)+P(He)=1.46\ atm$

(c)在相同条件下 $P'(总)=0.98\ atm$

(d) 总压降低。

12.106 相对湿度的定义是：某湿度下空气中的水蒸气分压与同温度下水的蒸气压之比。分别计算下列情况下，每升空气中水蒸气的质量：

(a)20℃，相对湿度为45%；

(b)0 ℃，相对湿度为95%；

(c)讨论：温度和相对湿度是否对空气中水蒸气的质量有较大的影响？

解 (a)空气中水蒸气的压力为17.5 torr 的45%(20 ℃水的蒸气压为17.5torr)。

$$P(H_2O)=0.45(17.5\ torr)=7.9\ torr=0.0104\ atm$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.0104\ atm)(1.00\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(293\ K)}=4.3\times10^{-4}\ mol$$

$$(4.3\times10^{-4}\ mol)\left(\frac{18\ g}{mol}\right)=7.8\times10^{-3}\ g=7.8\ mg$$

(b) $P(H_2O)=(0.95)(4.58\ torr)=4.4\ torr$。计算同(a)，算得质量为4.6mg。

(c) 由(b)知，尽管湿度百分比高，但由于0℃水的蒸气压低，所以水蒸气的量少。故温度和相对湿度对空气中水蒸气的质量影响都大。

12.107 求边长为4.0 m 的某立方体房间所含水蒸气的质量？已知相对湿度为50 %，温度为27 ℃，27 ℃水的蒸气压为26.7 torr(相对湿度指的是水蒸气的分压占水的蒸气压的百分比)。

解

$$V=(4.0\ m)^3=64\ m^3=64\times10^3\ L$$

$$P=(0.50)[P(水蒸气)]=(0.50)(26.7\ torr)=13.4\ torr$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{[(13.4/760)atm](64\times10^3 L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(300\ K)}=45.8\ mol\quad(45.8\ mol)\left(\frac{18.0\ g}{mol}\right)\left(\frac{1\ kg}{10^3\ g}\right)=0.82\ kg$$

12.5 气体的分子量

12.108 根据 Avogadro 定律，同温同压条件下，同体积的气体含有的分子数相等。试由此证明：在某一给定温度和压力下，纯气体的密度正比于它的分子量。

解 $PV=nRT=mRT/(MW)$　这里的 m 是气体质量，MW 是分子量

所以　$m/V=P(MW)/RT$

因 m/V 是气体密度，又 T 和 P 不变，所以密度 $=m/V=$ 常数 $\times$(MW)，即密度与分子量成正比。

12.109 若标准状况下560mL 的某气体质量为1.80g，近似求其分子量。

解

$$PV=\left(\frac{m}{MW}\right)RT$$

$$MW=\frac{mRT}{PV}=\frac{(1.80\ g)(0.0821\ L\cdot atm/K\cdot mol)(273\ K)}{(1.00\ atm)(0.560\ L)}=72.0\ g/mol$$

12.110 18℃，765torr，2.29L 的气体重3.71g，近似求此气体的分子量。

解 把数据转化成 atm 和 K，$P=\frac{765}{760}\ atm$　$T=(18+273)K=291\ K$

所以

$$MW=\frac{mRT}{PV}=\frac{(3.71\ g)(0.0821\ L\cdot atm/K\cdot mol)(291\ K)}{\left(\frac{765}{760}\ atm\right)(2.29\ L)}=38.5\ g/mol$$

12.111 若−20℃，2.35 atm 下 CO 的密度为3.17g/L，则它的分子量大约为多少？

解

$$MW=\frac{dRT}{P}=\frac{(3.17\ g/L)(0.0821\ L\cdot atm/K\cdot mol)(253\ K)}{2.35\ atm}=28.0\ g/mol$$

12.112 750 torr，27℃时，0.60 g 某气体的体积为 0.50L，求它的分子量为多少？

解答 $PV=nRT$ $\left(\frac{750}{760}\text{ atm}\right)(0.50\text{ L})=n\left(0.0821\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(300\text{ K})$ $n=2.0\times10^{-2}$ mol

$$\text{MW}=\frac{\text{质量}}{\text{物质的量}}=\frac{0.60\text{ g}}{2.0\times10^{-2}\text{ mol}}=30\text{ g/mol}$$

12.113 100℃，600torr 时某气体的密度为 1.48g/L，求它的分子量为多少？

解答 每升：$n=\frac{PV}{RT}=\frac{\left(\frac{600}{760}\text{ atm}\right)(1.00\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(373\text{ K})}=0.0258$ mol

$$\text{MW}=\frac{1.48\text{ g/L}}{0.0258\text{ mol/L}}=57.4\text{ g/mol}$$

12.114 若标准状况下 300mL 某气体重 0.368g，则其分子量为多少？

解答 $n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\text{ atm})(0.300\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\text{ K})}=13.4$ mmol

$$\text{MW}=\frac{368\text{ mg}}{13.4\text{ mmol}}=27.5\text{ mg/mmol}=27.5\text{ g/mol}$$

12.115 27℃，172torr 时，2.40 g 某气体体积为 9.84L，求其分子量为多少？

解答 $n=\frac{PV}{RT}=\frac{[(172/760)\text{atm}](9.84\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}=0.0904$ mol　$\frac{2.40\text{ g}}{0.0904\text{ mol}}=26.5$ g/mol

12.116 27℃，1.00atm 下 2.00g 某气体样品体积为 1.00L，求其分子量为多少？

解答 $n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\text{ atm})(1.00\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}=0.0406$ mol

$$\text{MW}=\frac{2.00\text{ g}}{0.0406\text{ mol}}=49.3\text{ g/mol}$$

12.117 1.525 g 某挥发性液体蒸发为气体，在 30℃，770torr 下用排水法收集到其蒸气 500cm³。30℃水的蒸气压为 32torr，问此物质的分子量是多少？

解答 蒸气的 $P=(770\text{ torr})-(32\text{ torr})=(738\text{ torr})\left(\frac{1\text{ atm}}{760\text{ torr}}\right)=0.971$ atm

$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.971\text{ atm})(0.500\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(303\text{ K})}=0.0195$ mol　$\text{MW}=\frac{1.525\text{ g}}{0.0195\text{ mol}}=78.2$ g/mol

12.118 从压碎的陨石中放出的氩气，它的同位素组成与大气中的氩同位素组成不同。陨石中氩气样品气体在 27℃，740torr 下密度为 1.48g/L，求此氩气样品的平均原子量为多少？

解答 每升样品中含有

$n=\frac{PV}{RT}=\frac{\left[\frac{740}{760}\text{atm}\right](1.00\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}=0.0395$ mol　$\text{AW}=\frac{1.481\text{ g/L}}{0.0395\text{ mol/L}}=37.5$ g/mol

12.119 27℃，0.821atm 下某未知气体密度为 2.50 g/L，求该气体的分子量（假定遵守理想气体性质）。

解答 在 1.00L 中：$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.821\text{ atm})(1.00\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}=0.0333$ mol

$$\text{MW}=\frac{2.50\text{ g/L}}{0.0333\text{ mol/L}}=75.0\text{ g/mol}$$

12.120 若 75.0g 某气体在 500K 时对某 30.0L 容器器壁的压力为 2.00atm，求该气体的分子量为多少？

解答 $n=\frac{PV}{RT}=\frac{(2.00\text{ atm})(30.0\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(500\text{ K})}=1.46$ mol　$\text{MW}=\frac{75.0\text{ g}}{1.46\text{ mol}}=51.3$ g/mol

12.121 在某温度与压力下，精确测得 NO 的密度为 0.2579kg/m³，同温同压下，测得 O_2 的密度为 0.2749kg/m³。根据以上条件，且已知氧的原子量，计算氮的原子量。

解答 密度与分子量成正比（参见题 12.108），因此

$\frac{d_1}{\text{MW}_1}=\frac{d_2}{\text{MW}_2}$　$\frac{0.2579\text{ g/L}}{\text{MW}_1}=\frac{0.2749\text{ g/L}}{32.00\text{ g/mol}}$　$\text{MW}_1=(32.00\text{ g/mol})\left(\frac{0.2579}{0.2749}\right)=30.02$ g/mol NO

$$AW=(30.02\ g/mol)-(16.00\ g/mol)=14.02\ g/mol=14.02\ u$$

12.122 (a)假定空气的组成(物质的量比)为:79% N_2,20% O_2,1% Ar。求空气的平均分子量。(b)求25℃,1atm下空气的密度。

解 (a)$MW=(0.79)(28.0)+(0.20)(32.0)+(0.01)(39.9)=28.9\ g/mol$

(b)$d=\frac{(MW)P}{RT}=\frac{(28.9\ g/mol)(1.00\ atm)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}=1.18\ g/L$

12.123 设计一种方法求某低沸点液体的分子量。

解 加热待测液体样品,使其在某已知温度和压力下,蒸发到某已知质量和容量的容器中,置换掉容器中所有的其他气体,并使待测样品所有液体完全蒸发。冷却该容器使待测样品的气体凝结成液体,称重容器和里面的液体。现在可得到P,V,T,m的数据,由前三个数据可算出物质的量n,然后计算出分子量等于m/n。

12.124 求40℃,758torr下,密度为1.386kg/m³ 的某气体的分子量。

解

$$MW=\frac{mRT}{PV}=\left(\frac{m}{V}\right)\left(\frac{RT}{P}\right)=d\left(\frac{RT}{P}\right)$$

$$\left(\frac{1.386\ kg}{m^3}\right)\left(\frac{1000\ g}{kg}\right)\left(\frac{1\ m}{10\ dm}\right)^3=1.386\ g/dm^3=1.386\ g/L$$

$$MW=\frac{(1.386\ g/L)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(313\ K)}{(758/760)\ atm}=35.7\ g/mol$$

12.125 某气体化合物,其实验式为CH_3,在某一温度和压力下它的密度为2.06g/L。而在同一温度和压力下氧气的密度为2.21 g/L,求该气体的分子量?

解 由$PV=nRT$得:$n/V=P/RT$

因为对氧气和此未知气体(X),P与T分别相等,所以两气体的mol/L数也相等。以1L为基准:

$$n(O_2)=n(X)\qquad \frac{2.21\ g}{32.0\ g/mol}=\frac{2.06\ g}{MW(X)}$$

$$MW(X)=\left(\frac{2.06}{2.21}\right)\left(\frac{32.0\ g}{mol}\right)=29.8\ g/mol$$

实验式CH_3的分子量为15g/mol,所以一个分子X中有$29.8/15\approx2$个CH_3。
所以分子式为$(CH_3)_2$即C_2H_6。

12.126 某气体的质量组成为:N 30.4%;O 69.6%,在−20℃,2.50 atm下,其密度为11.1g/L,分别写出此气体的实验式和分子式。

解 $(30.4\ g\ N)\left(\frac{1\ mol\ N}{14.0\ g\ N}\right)=2.17\ mol\ N\quad (69.6\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right)=4.35\ mol\ O$

N与O物质的量比为1∶2,所以实验式为NO_2,此实验式的化学式量为46,1L此气体的物质的量为

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(2.50\ atm)(1.00\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(253\ K)}=0.120\ mol$$

所以分子量为 $\frac{11.1g/L}{0.120mol/L}=92.5\ g/mol$

因此每摩尔分子中有 (92.5g/mol)/(46g/化学式单元)≈2 化学式单元
所以分子式为N_2O_4。

12.127 某有机化合物质量组成为:C,55.8%;H,7.03%;O,37.2%。取1.500g样品完全蒸发,在100℃,740 torr下体积为530 cm³,求此化合物的分子量为多少?

解 其分子量由气体密度数据计算近似为89.0g/mol。由组成百分比数据算得实验式为C_2H_3O,此实验式的化学式量为43.0。因此准确的分子量应为2×43.0=86.0,因为86.0是惟一近似等于89.0(此化合物分子量的近似值)的43.0的整数倍。所以分子中含有2倍实验式所含的原子数,分子式一定是$C_4H_6O_2$。

另一方法:

不计算实验式,而根据组成数据计算89g化合物每种元素原子的物质的量:

$$n(C)=\frac{(0.558)(89\ g)}{12.0\ g/mol}=4.1\quad n(H)=\frac{(0.0703)(89\ g)}{1.01\ g/mol}=6.2\quad n(O)=\frac{(0.372)(89\ g)}{16.0\ g/mol}=2.1$$

这些值近似等于分子中的原子数。这是由于分子量是近似值，得出的值与整数有小小的偏差。从而得出分子式为 $C_4H_6O_2$，而无需计算实验式的中间步骤。

12.128 某气体化合物质量组成为：C，85.7%；H，14.3%。在 300K，1.00atm 下其密度为 2.28 g/L。确定该化合物的分子式。

解 100g 化合物中

$$(85.7\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.0\ \text{g C}}\right)=7.14\ \text{mol C}\quad(14.3\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}}\right)=14.2\ \text{mol H}$$

所以实验式为 CH_2(化学式量=14g/实验式单元)。对每升气体：

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\ \text{atm})(1.00\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}=0.0406\ \text{mol}$$

$$\frac{2.28\ \text{g/L}}{0.0406\ \text{mol/L}}=56.2\ \text{g/mol，或 4 个实验式单元。}$$

所以分子式为 C_4H_8。

12.129 标准状况下某气体精确体积为 250 cm^3，重 0.291g，其质量组成为：C，92.24%；H，7.76%。推断其分子式。

解 $(92.24\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{g C}}\right)=7.680\ \text{mol C}\quad(7.76\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}}\right)=7.70\ \text{mol H}$

实验式：CH

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\ \text{atm})(0.250\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\ \text{K})}=0.0112\ \text{mol}\quad \text{MW}=\frac{0.291\ \text{g}}{0.0112\ \text{mol}}=26.0\ \text{g/mol}$$

$$\text{实验 FW}=13.0\quad \frac{\text{MW}}{\text{FW}}=\frac{26.0}{13.0}=2.0$$

所以分子式为 $(CH)_2$ 或 C_2H_2。

12.130 某碳氢化合物质量组成为：C，82.66%；H，17.34%。30℃，75 torr 下其蒸气密度为 0.2308g/L，求它的分子量和分子式。

解 $(82.66\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.0\ \text{g C}}\right)=6.89\ \text{mol C}\qquad(17.34\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.00\ \text{g H}}\right)=17.3\ \text{mol H}$

$$\frac{6.89}{6.89}=1\quad\frac{17.3}{6.89}=2.5$$

乘 2 得整数，C/H=2∶5，所以实验式为 C_2H_5

$$\text{MW}=\frac{dRT}{P}=\frac{(0.2308\ \text{g/L})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(303\ \text{K})}{(75/760)\text{atm}}=58.2\ \text{g/mol}$$

$$\frac{58.2\ \text{g/mol}}{29.0\text{g/实验式单元}}=\frac{2\ \text{实验式单元}}{\text{mol}}$$

分子式为 C_4H_{10}。

12.131 有一种基于理想气体定律估计太阳中心温度的方法。假定太阳中心由平均分子量为 2.0 的气体组成，密度和压力分别为 $1.4\times10^3\ \text{kg/m}^3$ 和 1.3×10^9 atm。求太阳中心温度。

解 $T=\frac{(\text{MW})PV}{mR}=\frac{(2.0\ \text{g/mol})(1.3\times10^9\ \text{atm})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(1.4\times10^3\ \text{g/L})}=2.3\times10^7\ \text{K}$

12.132 空气中敞开瓶口的某长颈瓶重 24.173g。在 100℃，气压计压力下向此长颈瓶中充入某有机化合物的蒸气，然后密封，在室温下称重为 25.002 g。然后在室温下打开此瓶并装满水，称重为 176 g。气压计读数为 725 mmHg，所有称重都是在室温即 25 ℃下操作的。求此有机蒸气的分子量。应用题 12.122(b)中结果，要求考虑在称重密封的长颈瓶过程中的空气的浮力。

解 25℃下：$m(H_2O)=(176\ \text{g})-(24.173\ \text{g})=152\ \text{g}\quad V=(152\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mL}}{0.997\ \text{g}}\right)=152\ \text{mL}$

$$m(\text{空气})=(0.152\ \text{L})(1.18\ \text{g/L})=0.179\ \text{g}$$

$$m(\text{蒸气})=m(\text{长颈瓶}+\text{蒸气})-m(\text{长颈瓶})=(25.002\ \text{g})-[(24.173\ \text{g})-(0.179\ \text{g})]=1.008\ \text{g}$$

$$\text{MW}=\frac{mRT}{PV}=\frac{(1.008\ \text{g})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(373\ \text{K})}{[(725/760)\ \text{atm}](0.152\ \text{L})}=213\ \text{g/mol}$$

12.133 某元素的三个挥发性的化合物，它们的气体密度转化为标准状况下时分别为：6.75，9.56，10.08 kg/m^3。这三个化合物含有该元素的质量百分比分别为：96.0%，33.9%和96.4%。问该元素原子量值最可能为多少？

解答 分子式的计算分别如下：

$$(6.75\ g/L)[22.4\ L(STP)/mol]=151\ g/mol$$
$$(9.56\ g/L)[22.4\ L(STP)/mol]=214\ g/mol$$
$$(10.08\ g/L)[22.4\ L(STP)/mol]=226\ g/mol$$

乘以含该元素的百分比得每摩尔化合物所含该元素的质量

$$151\times\frac{96.0}{100.0}=145\ g \qquad \frac{145\ g}{72.5\ g}=2$$
$$214\times\frac{33.9}{100.0}=72.5\ g \qquad \frac{72.5\ g}{72.5\ g}=1$$
$$226\times\frac{96.4}{100.0}=218\ g \qquad \frac{218\ g}{72.5\ g}=3$$

因此，上述左列数据除以最大公倍数得每分子的原子数或其倍数。假定第二个化合物每分子中有一个该元素原子，则第一个化合物每分子有2个该原子，第三个化合物每分子有3个该原子，所以原子量为72.5。若原子量为36.2，则这三个化合物每分子分别有4，2，6个该原子，这是可能的，因为只有上述这些数据是不能最终确定该元素的原子量。事实上，72.5/n（n取任何整数）都是可能的原子量。

12.134 人们发现：标准状况下11.2L X的任何化合物气体中X的含量至少为15.5 g；11.2L X本身蒸气在标准状况下重62 g。由此对X的原子量和分子量得出什么结论？

解答 22.4 L最少有 $2\times15.5=31.0$g X。某元素存在于一个分子中的最少量为1个原子，1mol气体化合物（标准状况下为22.4 L）含有某元素最少为1mol，所以X的原子量近似为31.0。22.4 L X蒸气重：$2\times62=124$g 因此X的分子量近似为124。
所有分子中含有 $124/31=4$ 原子 (X_4)。

12.6 涉及气体的反应

12.135 当给氮气和氧气足够能量时，两气体便反应生成氮的氧化物。写出造成空气污染的氮的氧化物的两个来源——自然造成的和人工造成的。

解答 可能的答案有：闪电，汽车发动机，冒火花的电动机和飞机发动机。

12.136 加热2.16 g HgO制备的氧气在标准状况下的体积是多少？

解答 $2HgO \longrightarrow 2Hg+O_2 \quad (2.16\ g\ HgO)\left(\frac{1\ mol\ HgO}{216\ g\ HgO}\right)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{2\ mol\ HgO}\right)=0.00500\ mol\ O_2$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.00500\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(273\ K)}{1.00\ atm}=0.112\ L$$

12.137 金属钙与盐酸反应生成氢气和氯化钙，写出此反应配平后的化学方程式，计算12.2g钙与过量盐酸反应生成的氢气在1.00 atm，18℃时的体积？

解答 $Ca+2HCl \longrightarrow CaCl_2+H_2 \quad (12.2\ g\ Ca)\left(\frac{1\ mol\ Ca}{40.08\ g\ Ca}\right)\left(\frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Ca}\right)=0.304\ mol\ H_2$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.304\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(291\ K)}{1.00\ atm}=7.27\ L$$

12.138 需多少体积的25℃，765 mmHg下的 CO_2，与 $Ca(OH)_2$ 反应生成100g $Ca(HCO_3)_2$？

解答

$$2CO_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

$$(100\ g\ Ca(HCO_3)_2)\left(\frac{1\ mol\ Ca(HCO_3)_2}{162\ g\ Ca(HCO_3)_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ CO_2}{1\ mol\ Ca(HCO_3)_2}\right)=1.23\ mol\ CO_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(1.23\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}{(765/760)atm}=29.9\ L$$

12.139 把20.0 g H_2O_2 分解为水和氧气，求所制备的氧气在60℃，760 torr时的体积。

解答 $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2 \quad (20.0\ g\ H_2O_2)\left(\frac{1\ mol\ H_2O_2}{34.0\ g\ H_2O_2}\right)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{2\ mol\ H_2O_2}\right)=0.294\ mol\ O_2$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.294\ \text{mol O}_2)(0.0821\ \text{L·atm/mol·K})(333\ \text{K})}{1.00\ \text{atm}}=8.04\ \text{L}$$

12.140 (a) 求 2.44 g $KClO_3$ 分解为 KCl 时所产生的氧气在 27℃,0.821atm 时的体积。(b) 生成的产品中有多少个氧原子?

解 (a) $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl+3O_2$

$$(2.44\ \text{g KClO}_3)\left(\frac{1\ \text{mol KClO}_3}{122\ \text{g KClO}_3}\right)\left(\frac{3\ \text{mol O}_2}{2\ \text{mol KClO}_3}\right)=0.0300\ \text{mol O}_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.0300\ \text{mol})(0.0821\ \text{L·atm/mol·K})(300\ \text{K})}{0.821\ \text{atm}}=0.900\ \text{L}$$

(b) $(0.0300\ \text{mol O}_2)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{分子 O}_2}{\text{mol O}_2}\right)\left(\frac{2\text{原子 O}}{\text{分子 O}_2}\right)=3.60\times10^{22}$ O原子

12.141 110g 氯酸钾能制备多少升 O_2(标准状况下)?

解

$$2\ KClO_2(s)\ -\ 2KCl+3\ O_2(g)$$

(2mol) (3mol)

• 物质的量方法

由方程式知:2 mol $KClO_3$ 生成 3 mol O_2。

$$n(KClO_3)=\frac{110\ \text{g}}{122.6\ \text{g/mol}}=0.897\ \text{mol KClO}_3$$

$$n(O_2)=(3/2)n(KClO_3)=(3/2)(0.897)=1.35\ \text{mol O}_2$$

1.35mol O_2 在标准状况下的体积=(1.35 mol O_2)(22.4 L/mol)=30.2 L O_2

• 另一方法

由方程式知:2mol $KClO_2$(2×122.6=245.2 g)生成 3 摩尔体积的氧气(3×22.4=67.2L)

因而

245.2 g $KClO_3$ 在 STP 下得到 67.2L O_2 1 g $KClO_3$ 在 STP 下得到$\frac{67.2}{245.2}$L O_2

所以 110 g $KClO_2$ 在 STP 下得到 $110\times\frac{67.2}{245.2}$L=30.1L O_2

12.142 求 110g 氯酸钾所制备的氧气在 18℃,750 torr 下的体积?

解 此题与题 12.141 比,除了将 0℃,750 torr 下的 30.2L 氧气转成 18℃、760torr 下的氧气的体积外,其他都一样。

$$\text{在 18℃和 750torr 下的体积}=(30.2\ \text{L})\left(\frac{(273+18)\text{K}}{273\text{K}}\right)\left(\frac{760\ \text{torr}}{750\ \text{torr}}\right)=32.6\ \text{L}$$

• 另一方法

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(1.35\ \text{mol})(0.0821\ \text{L·atm/K·mol})(291\ \text{K})}{(750/760)\ \text{atm}}=32.7\ \text{L}$$

12.143 15.0g 金属铝与过量 HCl(*aq*)反应生成 $AlCl_3$ 和氢气,问生成的氢气在 27℃,680torr 条件下体积是多少?

解 $2Al+6HCl\longrightarrow 2AlCl_3+3H_2$ $(15.0\ \text{g Al})\left(\frac{1\ \text{mol Al}}{27.0\ \text{g Al}}\right)\left(\frac{3\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol Al}}\right)=0.833\ \text{mol H}_2$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.833\ \text{mol})(0.0821\ \text{L·atm/mol·K})(300\ \text{K})}{(680/760)\text{atm}}=22.9\ \text{L}$$

12.144 12.5mL 液态 C_6H_{12}(密度为 0.673 g/mL)与标准状况下 2.70L HBr(*g*)反应生成 $C_6H_{13}Br$.产率为 65%,问生成多少 $C_6H_{13}Br$?

解

$$(12.5\ \text{mL})\left(\frac{0.673\ \text{g}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}}{84.0\ \text{g C}_6\text{H}_{12}}\right)=0.100\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\ \text{atm})(2.70\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L·atm/mol·K})(273\ \text{K})}=0.120\ \text{mol HBr}$$

$$C_6H_{12}+HBr\longrightarrow C_6H_{13}Br$$

C_6H_{12} 是限定量反应物,生成 0.100mol $C_6H_{13}Br$

$$(0.100\ \text{mol C}_6\text{H}_{13}\text{Br})\left(\frac{165\ \text{g C}_6\text{H}_{13}\text{Br}}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{13}\text{Br}}\right)=16.5\ \text{g C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$$

即理论产量为 16.5g,但实际产率仅为 65%,所以实际生成 $C_6H_{13}Br$ 的量为

$$(16.5\ g\ 计算值)\left(\frac{65\ g\ 产出值}{100\ g\ 计算值}\right)=10.7g(实际产出)$$

12.145 需多少克锌溶于硫酸中而生成20℃，770torr下的氢气600cm³？

解答

$$Zn(s)+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2(g)$$
$$(1\ mol)\qquad\qquad (1\ mol)$$

下面两种方法任何一种都可以求出氢气的物质的量：

$$n(H_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{[(770/760)\ atm](0.600\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/K\cdot mol)(293\ K)}=0.0253\ mol\ H_2$$

或

$$V_{STP}=(600\ cm^3)\left(\frac{273\ K}{(273+20)K}\right)\left(\frac{770\ torr}{760\ torr}\right)=566\ cm^3=0.566\ L$$

$$n(H_2)=\frac{0.566\ L}{22.4\ L/mol}=0.0253\ mol\ H_2$$

由方程式知：1 mol 氢气需1 mol 锌，因而0.0253mol 氢气需0.0253 mol 锌，它对应的质量为

$$m(Zn)=(0.0253)(65.4)=1.65g\ Zn$$

12.146 用 $KClO_3$ 制备氧气，在22℃，760 torr下用排水法收集生成的氧气1.8 L。已知22℃时水的蒸气压为19.8torr。求所需 $KClO_3$ 的质量。

解答

$$P(O_2)=(760\ torr)-(19.8\ torr)=740\ torr$$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{[(740/760)atm](1.8L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(295\ K)}=0.0724\ mol\ O_2$$

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl+3O_2 \qquad (0.0724\ mol\ O_2)\left(\frac{2\ mol\ KClO_3}{3\ mol\ O_2}\right)\left(\frac{122\ g\ KClO_3}{mol\ KClO_3}\right)=5.9\ g\ KClO_3$$

12.147 求加热完全分解1.00 kg $MgCO_3$生成的 CO_2 在350 ℃，1.00 atm下体积为多少？

解答

$$\frac{1000g\ MgCO_3}{84.3g/mol}=11.9mol\ MgCO_3$$

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO+CO_2$$

因为每摩尔 $MgCO_3$ 分解产生1mol二氧化碳，所以1 kg $MgCO_3$ 产生11.9mol二氧化碳。

$$PV=nRT \quad (1.00\ atm)V=(11.9\ mol)\left(0.0821\ \frac{L\cdot atm}{mol\cdot K}\right)[(350+273)K] \quad V=609\ L$$

12.148 完全燃烧1.00mol二硫化碳，求所需的氧气在标准状况下的体积？生成的二硫化碳和二氧化碳在标准状况下的体积分别是多少？

解答

$$CS_2(l)+3O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)+2SO_2(g)$$
$$(1\ mol)\ (3\ mol)\quad (1\ mol)\quad (2\ mol)$$

由方程式知：1mol二硫化碳与3mol氧气反应形成1mol二氧化碳和2mol二硫化碳。标准状况下1mol气体的体积为22.4L。所以：

在STP下，3.00 mol O_2 的体积=3.00×22.4=67.2 L

在STP下，1.00 mol CO_2 的体积=1.00×22.4=22.4 L

在STP下，2.00 mol SO_2 的体积=2.00×22.4=44.8 L

12.149 在催化剂存在下加热 $KClO_3$，可使 $KClO_3$ 中所有的氧转化为氧气。问：

(a)450g $KClO_3$ 制备的氧气在20℃，0.996atm条件下的体积可达到多少？

(b)如果用排水法收集这些氧气，那么在20 ℃，气压计值为0.996atm条件下，这些氧气的体积为多少？

解答

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl+3O_2$$

(a) $(450\ g\ KClO_3)\left(\frac{1\ mol\ KClO_3}{122.6\ g}\right)\left(\frac{3\ mol\ O_2}{2\ mol\ KClO_3}\right)=5.51\ mol\ O_2$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(5.51\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(293\ K)}{0.996\ atm}=133\ L$$

(b) 20℃时水的蒸气压为17.5torr =0.0230atm；因此氧气分压为0.996−0.0230=0.973atm，因而，这些氧气的体积为

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(5.51\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(293\ K)}{0.973\ atm}=136\ L$$

12.150 27℃时，1.04mol NO和20.0g O_2 在20.0 L的某容器中完全反应生成 NO_2。反应方程式为：$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$。求反应前后的压力变化。

解 反应前，有1.04mol NO和 $(20.0\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\ g\ O_2}\right)=0.625\ mol\ O_2$

$$n(总)=1.665\ mol \quad P=\frac{nRT}{V}=\frac{(1.665\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(300\ K)}{20.0\ L}=2.05\ atm$$

反应后，生成1.04mol NO_2，还剩下未反应的0.105mol 氧气，反应后的气体总物质的量为1.145mol，所以压力为

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(1.145\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(300\ K)}{20.0\ L}=1.41\ atm$$

因此反应后压力降低了0.64atm，这是由于发生的反应是物质的量大的气体生成物质的量小的气体。

12.151 乙烷气体 C_2H_6 在空气中燃烧发生的反应为 $2C_2H_6+7O_2 = 4CO_2+6H_2O$。求：

(a) 1mol C_2H_6 燃烧所生成的二氧化碳和水的物质的量各为多少？

(b) 燃烧1.0 L C_2H_6 所需氧气的体积。

(c) 25L C_2H_6 燃烧所生成的二氧化碳的体积。

(d) 1mol C_2H_6 燃烧所生成的二氧化碳在标准状况下的体积是多少升？

(e) 25 L(标准状况下)C_2H_6 燃烧所生成的二氧化碳的物质的量。

(f) 25 L(标准状况下)C_2H_6 燃烧所生成的二氧化碳的质量。

解 (a) $(1mol\ C_2H_6)\left(\frac{4\ mol\ CO_2}{2\ mol\ C_2H_6}\right)=2\ mol\ CO_2$

$$(1\ mol\ C_2H_6)\left(\frac{6\ mol\ H_2O}{2\ mol\ C_2H_6}\right)=3\ mol\ H_2O$$

(b)在相同温度和压力下，气体体积比等于物质的量比

$$(1.0\ L\ C_2H_6)\left(\frac{7\ L\ O_2}{2\ L\ C_2H_6}\right)=3.5\ L\ O_2$$

(c) $(25\ L\ C_2H_6)\left(\frac{4\ L\ CO_2}{2\ L\ C_2H_6}\right)=50\ L\ CO_2$

(d) $(2.00\ mol\ CO_2)\left(\frac{22.4\ L}{mol}\right)=44.8\ L$ [得自(a)]

(e) $(25\ L\ (STP)\ C_2H_6)\left(\frac{1\ mol\ C_2H_6}{22.4L\ (STP)}\right)\left(\frac{4\ mol\ CO_2}{2\ mol\ C_2H_6}\right)=2.23\ mol\ CO_2$

(f) $(2.23\ mol\ CO_2)\left(\frac{44.0\ g}{mol}\right)=98.2\ g\ CO_2$

12.152 多少体积的盐酸(密度为1.18g/cm³，HCl的质量百分含量为35.0%)与锌反应可放出5.00 g 氢气？

解

$$Zn+2HCl \longrightarrow H_2+ZnCl_2$$

$$(5.00\ g\ H_2)\left(\frac{1\ mol\ H_2}{2.016\ g\ H_2}\right)\left(\frac{2\ mol\ HCl}{1\ mol\ H_2}\right)\left(\frac{36.5\ g\ HCl}{mol\ HCl}\right)=181\ g\ HCl$$

$$(181\ g\ HCl)\left(\frac{100\ g\ 溶液}{35.0\ g\ HCl}\right)\left(\frac{1\ cm^3}{1.18\ g\ 溶液}\right)=438\ cm^3$$

12.153 将50 g铝投入到过量10%的硫酸中发生反应，反应的化学方程式为

$$2Al+3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3+3H_2$$

求：

(a)所需密度为1.80g/cm³，H_2SO_4 质量分数为96.5%的浓流酸的体积。

(b)已知20℃水的蒸气压为17.5torr。在20℃，785 torr下用排水法收集生成的氢气的体积是多少？

解 (a) $(50.0\ g\ Al)\left(\frac{1\ mol\ Al}{27.0\ g\ Al}\right)\left(\frac{3\ mol\ H_2SO_4}{2\ mol\ Al}\right)\left(\frac{98.0\ g\ H_2SO_4}{mol\ H_2SO_4}\right)=272\ g\ H_2SO_4$

$$(272\ g\ H_2SO_4)\left(\frac{100\ g\ 溶液}{96.5\ g\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ cm^3\ 溶液}{1.80\ g\ 溶液}\right)=157\ cm^3\ 溶液$$

需过量10%的 H_2SO_4 体积=(1.10)(157 cm³)=173 cm³

(b) $(50.0\ g\ Al)\left(\frac{1\ mol\ Al}{27.0\ g\ Al}\right)\left(\frac{3\ mol\ H_2}{2\ mol\ Al}\right)=2.78\ mol\ H_2$

$$P(H_2)=P(total)-P(H_2O)=(785\ torr)-(17.5\ torr)=768\ torr$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(2.78\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(293\ K)}{(768/760)\ atm}=66.2\ L$$

12.154 求16.6g KI与过量硫酸反应生成的 H_2S 在1.00 atm,0 ℃下的体积。

解答

$$8KI+5H_2SO_4\longrightarrow 4K_2SO_4+4I_2+H_2S+4H_2O$$

$$(16.6\ g\ KI)\left(\frac{1\ mol\ KI}{166\ g\ KI}\right)\left(\frac{1\ mol\ H_2S}{8\ mol\ KI}\right)\left(\frac{22.4\ L(STP)}{mol\ H_2S}\right)=0.280\ L=280\ mL$$

12.155 11.2 g碳与在18℃,750 torr下21.2L的氧气反应,生成的气体冷却后通入到3.00 L,2.50 mol/L NaOH溶液中去。求溶液中剩下的未转化为 Na_2CO_3 的NaOH的浓度。注意:在上述这些条件下,CO不与NaOH反应。

解答

$$(11.2\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.01\ g\ C}\right)=0.933\ mol\ C$$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{[(750/760)atm](21.2\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(291\ K)}=0.876\ mol\ O_2$$

$$C+O_2\longrightarrow CO_2\quad C+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO$$

令生成的二氧化碳物质的量为 x,生成的一氧化碳摩尔数为 y,则

$$x+y=0.933\quad x+0.5y=0.876$$

解得:$y=0.114$mol $x=0.819$mol

$$2NaOH+CO_2=\!=\!=Na_2CO_3$$

反应前NaOH的量:$(3.00L)\left(2.50\frac{mol}{L}\right)=7.50mol$

氢氧化钠反应掉的量:

(0.819 mol 二氧化碳)(2 mol 氢氧化钠/1 mol 二氧化碳)=1.64 mol

因此剩下的氢氧化钠的量为5.86mol

所以剩下的氢氧化钠的浓度为:

$$\frac{5.86\ mol\ NaOH}{3.00\ L}=1.95\ mol/L\ NaOH$$

12.156 通过某开着的活塞将两相邻容器中的气体接通,相互混合。其中一个容器容积为0.250L,含有800 torr,200K的NO气体;另一个容器容积为0.100L,含有600 torr,220 K的氧气。反应生成 $N_2O_4(s)$。已知其中一个反应物完全反应掉。问:

(a)不计 N_2O_4 的蒸气压,反应结束后,在220K下压力为多少?剩余气体的组成为多少?

(b)求生成的 N_2O_4 的质量。

解答

$$n(NO)=\frac{PV}{RT}=\frac{[(800/760)atm](0.250\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(220\ K)}=0.0146\ mol\ NO$$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{[(600/760)atm](0.100\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(220\ K)}=0.00437\ mol\ O_2$$

$$2NO+O_2\longrightarrow N_2O_4(s)\quad (0.00437\ mol\ O_2)\left(\frac{2\ mol\ NO}{1\ mol\ O_2}\right)=0.00874\ mol\ NO(消耗)$$

(a) NO过量

$$(0.0146\ mol)-(0.00874\ mol)=0.0059\ mol\ (过量的NO)$$

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.0059\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(220\ K)}{0.350\ L}=0.304\ atm$$

$$(0.304\ atm)\left(\frac{760\ torr}{atm}\right)=231\ torr$$

(b) $(0.00437\ mol\ O_2)\left(\frac{1\ mol\ N_2O_4}{1\ mol\ O_2}\right)=(0.00437\ mol\ N_2O_4)\left(\frac{92.0\ g}{mol}\right)=0.402\ g\ N_2O_4$

12.157 已知方程式为 $2CO(g)+O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)$。问:112g CO和48g O_2 反应生成的

CO_2 在 1.00 atm，0 ℃下的体积是多少？哪个反应物过量？

解 $(112\ g)\left(\frac{1\ mol}{28.0\ g}\right)=4.00\ mol\ CO \quad (48\ g\ O_2)\left(\frac{1\ mol}{32.0\ g}\right)=1.5\ mol\ O_2$

氧气是限量反应物，一氧化碳过量。

$$(1.5\ mol\ O_2)\left(\frac{2\ mol\ CO_2}{mol\ O_2}\right)=3.0\ mol\ CO_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(3.0\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(273\ K)}{1.00\ atm}=67.2\ L$$

12.158 0.750g 安息香酸 $C_7H_6O_2$ 的样品，放入到充满 10.0 atm，25℃氧气的耐压反应器中，耐压反应器的容积为 0.500L。充分利用氧气，使安息香酸完全燃烧生成水和二氧化碳。问反应后的气体恢复到初始温度后，其中二氧化碳和水蒸气最终的物质的量是多少？25 ℃时水的蒸气压为 23.8torr。忽略非气相物质的体积和水中二氧化碳的溶解度(因为气相中水的压力不能大于水的蒸气压，所以大量的水凝结成液体)。

解 $$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.500\ L)(10.0\ atm)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}=0.204\ mol\ O_2$$

$$n(酸)=(0.750\ g)\left(\frac{1\ mol}{122\ g}\right)=0.00615\ mol\ 酸$$

$$2C_7H_6O_2+15O_2\longrightarrow 14CO_2+6H_2O$$

$$(0.00615\ mol\ 酸)\left(\frac{15\ mol\ O_2}{2\ mol\ 酸}\right)=0.0461\ mol\ O_2(必需)$$

$$(0.204\ mol)-(0.0461\ mol)=0.158\ mol\ O_2(过量)$$

产生 $$(0.00615\ mol\ 酸)\left(\frac{14\ mol\ CO_2}{2\ mol\ 酸}\right)=0.0430\ mol\ CO_2$$

$$(0.00615\ mol\ 酸)\left(\frac{6\ mol\ H_2O}{2\ mol\ 酸}\right)=0.0184\ mol\ H_2O$$

如果所有生成的水都是气体，则

$$P(H_2O)=\frac{(0.0184\ mol\ H_2O)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}{0.500\ L}=0.903\ atm$$

因为此压力远大于 $P_{蒸气}$，所以大部分水凝结成液体，气相中水的物质的量取决于 25℃的水的蒸气压。

$$P(H_2O)=(23.8\ torr)\left(\frac{1\ atm}{760\ torr}\right)=0.0313\ atm$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.0313\ atm)(0.500\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}=6.4\times10^{-4}\ mol$$

因而气相中有

$$总量=(0.158\ mol\ O_2\ 过量)+(0.0430\ mol\ CO_2)+[6.4\times10^{-4}mol\ H_2O(g)]=0.202\ mol$$

$$x(CO_2)=\frac{0.0430}{0.202}=0.213 \quad x(H_2O)=\frac{6.4\times10^{-4}}{0.202}=0.0032$$

12.159 化学吸附剂能被用来除去太空遨游者在短暂太空飞行中呼出的二氧化碳。Li_2O 是最有效的吸收剂之一。如果发生的反应为：$Li_2O+CO_2 = Li_2CO_3$，则 Li_2O 的吸收率是每千克多少升 CO_2(标准状况下)？

解 $(1.00\ kg\ Li_2O)\left(\frac{1000\ g}{kg}\right)\left(\frac{1\ mol\ Li_2O}{29.88\ g\ Li_2O}\right)\left(\frac{1\ mol\ CO_2}{1\ mol\ Li_2O}\right)\left(\frac{22.4\ L(STP)}{mol\ CO_2}\right)=750\ L$

12.160 某个没有污染控制的汽车发动机，大约 5%的燃料(假定 100%是辛烷)没有燃烧，求汽车尾气中放出的一氧化碳与 C_8H_{18} 的相对质量各为多少？这些气体的相对体积各为多少？

解 $$2C_8H_{18}+17O_2 = 16CO+18H_2O$$

每摩尔燃料，0.05 mol 未被燃烧，产生 $(0.95\ mol)\left(\frac{16mol\ CO}{2\ mol\ C_8H_{18}}\right)=7.6mol\ CO$

因为两气体的温度和压力都相同，所以体积比等于物质的量比

$$\frac{7.6\ mol\ CO}{0.05\ mol\ C_8H_{18}}=1.5\times10^2\ mol\ CO/mol\ C_8H_{18}$$

质量比为 $$\frac{(7.6\text{mol CO})(28.0\text{ g/mol})}{(0.05\text{ mol }C_8H_{18})(114\text{ g/mol})}=37$$

CO 质量约为 C_8H_{18} 的 40 倍。

12.161 25℃时将 1.23 mol 氧气与 2.73mol 碳放入 3.00 L 的某容器中。问：

(a)初始压力是多少？

(b)如果碳与氧气完全反应生成尽可能多的一氧化碳，则 25℃时容器的最终压力是多少？

解 (a)只有氧气是气体。碳是固体，可认为其分压为 0。

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(1.23\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K})}{3.00\text{ L}}=10.0\text{ atm}$$

(b)$C+1/2O_2 = CO$，生成 2mol CO 需消耗 1mol 氧气，所以 1.23mol 氧气生成 2.46mol 一氧化碳，因此最终的压力为

$$P=\frac{(2.46\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K})}{3.00\text{ L}}=20.0\text{ atm}$$

12.162 CaC_2 与水反应生成 C_2H_2 和 $Ca(OH)_2$。求 128g CaC_2 与 45.0g 水反应生成的 $C_2H_2(g)$在 25 ℃，0.950atm 下的体积。

解
$$CaC_2+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+C_2H_2$$

$$(128\text{ g }CaC_2)\left(\frac{1\text{ mol }CaC_2}{64.0\text{ g}}\right)=2.00\text{ mol }CaC_2$$

$$(45.0\text{ g }H_2O)\left(\frac{1\text{ mol }H_2O}{18.0\text{ g}}\right)=2.50\text{ mol }H_2O$$

水是限定量反应物， $$(2.50\text{ mol }H_2O)\left(\frac{1\text{ mol }C_2H_2}{2\text{ mol }H_2O}\right)=1.25\text{ mol }C_2H_2$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(1.25\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K})}{0.950\text{ atm}}=32.2\text{ L}$$

12.163 某二氧化硫燃烧后的反应混合物是这样制备的：通过一个活塞将两个小室连通，其中一个小室体积为 2.125 L，在 0.750atm 下充满了二氧化硫气体；另一个小室体积为 1.500L，在 0.500 atm 下充满氧气气体；两种气体的温度都是 80℃。问：

(a)混合物中二氧化硫的物质的量分数、总压、分压各为多少？

(b)如果将混合气体通过某能加速 SO_3 生成的催化剂后，再回到原来的两连通着的容器中去，那么最终混合物的物质的量分数、总压各为多少？假定二氧化硫的转化反应能充分利用氧气。

解 (a)$$n(SO_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.750\text{ atm})(2.125\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(353\text{ K})}=0.0550\text{ mol}$$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.500\text{ atm})(1.500\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(353\text{ K})}=0.0259\text{ mol}$$

物质的量分数=组分的物质的量/混合物中总物质的量

$$x(SO_2)=\frac{n(SO_2)}{n(SO_2)+n(O_2)}=\frac{0.0550\text{ mol}}{(0.0550+0.0259)\text{ mol}}=\frac{0.0550}{0.0809}=0.680 \quad x(O_2)=\frac{0.0259}{0.0809}=0.320$$

注意：物质的量分数的和等于 1。

总压力最好由总体积(2.125L+1.500L=3.625L)和总物质的量(0.0809mol)来计算。

$$P(\text{总})=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.0809\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(353\text{ K})}{(3.625\text{ L})}=0.647\text{ atm}$$

分压等于总压乘以各自的物质的量分数，其证明如下：

$$\frac{P(X)}{P(\text{总})}=\frac{n(X)RT/V}{nRT/V}=\frac{n(X)}{n}=x(X)$$

因而：

$$P(SO_2)=x(SO_2)\times P(\text{总})=0.680\times 0.647\text{ atm}=0.440\text{ atm}$$

$$P(O_2)=x(O_2)\times P(\text{总})=0.320\times 0.647\text{ atm}=0.207\text{ atm}$$

当然，分压的和等于总压。

(b)发生的反应方程式为：$2SO_2+O_2 = 2SO_3$。实验条件下所有物质都是气态的。所需氧气的化

学计量物质的量为二氧化硫物质的量的一半。但实际氧气的物质的量为 0.0259 mol，少于 0.0550mol 的一半。因此，所有氧气被消耗掉，二氧化硫过量。反应中反应掉的和生成的分别如下：

$$n(O_2)=0.0259\text{mol}\qquad n(SO_2)=2\times n(O_2)=2\times 0.0259\text{mol}=0.0518\text{ mol}$$

生成的物质为　$n(SO_3)=n(SO_2)=0.0518\text{ mol}$

所以剩余　$(0.0550-0.0518)=0.0032\text{mol } SO_2$。

反应结束后，

$$x(SO_3)=\frac{n(SO_3)}{n(SO_2)+n(SO_2)}=\frac{0.0518\text{ mol}}{(0.0518+0.0032)\text{mol}}=0.942$$

$$x(SO_2)=\frac{n(SO_2)}{n(SO_3)+n(SO_2)}=\frac{0.0032\text{ mol}}{0.0550\text{ mol}}=0.058$$

$$P(总)=\frac{n(总)RT}{V}=\frac{(0.0550\text{ mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(353\text{ K})}{3.625\text{ L}}=0.440\text{ atm}$$

注意：最终总压等于 SO_2 的初始分压，这是由于反应后的气体只有 SO_3 与剩余的 SO_2，因为生成 1mol SO_3 需消耗掉 1mol SO_2，所以此两气体的物质的量之和一定等于 SO_2 的初始物质的量。最终总压小于最初总压是因为氧气的消耗引起气体总物质的量减小。

12.164　将 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 的混合物 1.200g 转化为 NaCl，CO_2 和 H_2O，需 6.00mol/L HCl 的体积精确为 3.00mL。求放出的 CO_2 在 25℃，760torr 下的体积。

解　$NaHCO_3+HCl\longrightarrow NaCl+H_2O+CO_2\qquad Na_2CO_3+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2O+CO_2$

用掉 HCl　(3.00 mL)(6.00 M)=18.0 mmol

令 $NaHCO_3$ 的质量为 x g，则 Na_2CO_3 的质量为 $(1.200-x)$g，因为有 $(x/84.0)$ mol $NaHCO_3$，所以它与 $(x/84.0)$mol HCl 反应；还有 $[(1.200-x)/106]$mol Na_2CO_3，它与 $[2(1.200-x)/106]$ mol HCl 反应(因为 HCl 与 Na_2CO_3 的反应物质的量比为 2∶1)。

$$\frac{x}{84.0}+2\left(\frac{1.200-x}{106}\right)=0.0180\qquad 0.0119x+0.0226-0.0189x=0.0180$$

$$x=0.66\text{ g } NaHCO_2\qquad 1.200-x=0.54\text{ g } Na_2CO_3$$

$$(0.66\text{ g } NaHCO_3)\left(\frac{1\text{ mol } NaHCO_3}{84.0\text{ g}}\right)\left(\frac{1\text{ mol } CO_2}{\text{mol } NaHCO_2}\right)=7.9\times 10^{-3}\text{ mol } CO_3$$

$$(0.54\text{ g } Na_2CO_2)\left(\frac{1\text{ mol } Na_2CO_3}{106\text{ g } Na_2CO_3}\right)\left(\frac{1\text{ mol } CO_3}{\text{mol } Na_2CO_3}\right)=5.1\times 10^{-3}\text{ mol } CO_2$$

总的 $CO_3=13.0\times 10^{-3}$ mol CO_2

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(13.0\times 10^{-3}\text{mol})(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{ K})}{1.00\text{ atm}}=0.318\text{ L}$$

12.165　某氢气与氧气的混合物样品 50mL 在 18℃通入到某气体量管中，并在大气压下密封。此样品通过一个火花以使生成水的反应完全。结果在下管内剩下的气体是纯气体，体积为 10 mL，同混合气体在下列条件下，氢气的初始物质的量是多少？(a)若产生火花后剩余气体是氢气；(b)若剩余气体是氧气。

解　如果氢气和氧气在相同的温度和压力下但处在不同容器中，氢气和氧气反应体积比为 2∶1。因而消耗的 40mL 气体中氧气为 13.3mL，氢气为 26.7mL。

(a) 总体积 $=(13.3\text{ mL } O_3)+(26.7\text{ mL } H_2)+(10.0\text{ mL } H_2过量)=50.0\text{ mL}$

$$H_2\text{ 的百分含量}=\left(\frac{36.7\text{ mL } H_2}{50.0\text{ mL 总体积}}\right)(100\%)=73.4\%\qquad x(H_2)=0.734$$

(b) 总体积 $=(13.3\text{ mL } O_3)+(10.0\text{ mL } O_2过量)+(26.7\text{ mL } H_2)=50.0\text{ mL}$

$$H_2\text{ 的百分含量}=\left(\frac{26.7\text{ mL } H_2}{50.0\text{ mL 总体积}}\right)(100\%)=53.4\%\qquad x(H_2)=0.534$$

12.166　18.0 g 碳与 5.00 L，18℃、5.00 atm 的氧气反应，反应后生成的全是气体。反应生成的 CO_2 与 0.500L，2.00 mol/L NaOH 反应，求生成的 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_2 的浓度各多少？

注意：在此条件下，CO 不与 NaOH 反应。

解　$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(5.00\text{ atm})(5.00\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(291\text{ K})}=1.05\text{ mol } O_2$$

$$(18.0\ g\ C)\left(\frac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right)=1.50\ mol\ C$$

令生成的 CO 的物质的量为 x，生成的 CO_2 的物质的量为 y。

$x+y=1.50\quad 0.5x+y=1.05\quad$ 因此 $\quad x=0.90\ mol\quad y=0.60\ mol$

$$NaOH+CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 \qquad 2NaOH+CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

0.60 mol CO_2 与 1.00 mol NaOH 反应，令生成的 $NaHCO_3$ 的物质的量为 w，生成的 Na_2CO_3 的物质的量为 z。

$$z+w=0.60\quad 2z+w=1.00\quad \text{因此}, z=0.40\ mol\quad w=0.20\ mol$$

$$\frac{0.40\ mol\ Na_2CO_3}{0.500\ L}=0.80\ mol/L\ Na_2CO_3 \qquad \frac{0.20\ mol\ NaHCO_3}{0.500\ L}=0.40\ mol/L\ NaHCO_3$$

12.167 18.0g 碳与 17 ℃，5.00 atm 的空气 25.0L 反应，反应后只有气体留下(假定空气中体积含量为：O_2，19.0%；N_2，80%；CO_2，1%)，求该反应后的气体混合物与 0.75L，1.00mol/L NaOH 反应生成的 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 的浓度各为多少？

解答 $n(O_2)=0.190n(\text{空气})=\frac{(0.190)(5.00\ atm)(25.0\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(290\ K)}=0.998\ mol\ O_2$

$$n(CO_2)=0.010n(\text{空气})=0.0525\ mol\ CO_2$$

1.50 mol C 与 0.998 mol O_2 反应生成 0.496 mol CO_2 和 1.004 mol CO(计算方法参见题 12.166)。所以 C 与 O_2 反应生成的 0.496 mol CO_2 加上空气中含有的 0.0525mol CO_2 得总的 CO_2 为 0.548 mol。0.750 mol NaOH 与 0.548 mol CO_2 反应生成 0.346mol $NaHCO_3$ 和 0.202 Na_2CO_3(计算方法参见题 12.166)。

$$\frac{0.346\ mol\ NaHCO_3}{0.750\ L}=0.461\ mol/L\ NaHCO_3 \qquad \frac{0.202\ mol\ Na_2CO_3}{0.750\ L}=0.269\ mol/L\ Na_2CO_3$$

12.168 在密封容器(弹)中加热 0.75 mol 固体"A_4"与 2 mol O_2 气体，所有反应物完全被消耗掉，反应只生成一种化合物。当反应后的温度降到初始温度时，容器内的压力为初始压力的一半。由此对反应产物得出什么结论？

解答 由反应物物质的量比知，A 与 O 的反应原子比一定为 3∶4，所以产物实验式为 A_3O_4。因为产物有相当的压力，所以一定是一种气体。压力等于氧气初始压力的一半，表明产物的分子数为氧气初始分子数的一半。因此每摩尔产物中氧的原子数一定为 4。所以产物分子式为 A_3O_4。

12.169 利用天然气原料，NH_3 的工业生产可用下列一系列简单反应表示

$$CH_4+H_2O \longrightarrow CO+3H_2 \tag{1}$$

$$2CH_4+O_2 \longrightarrow 2CO+4H_2 \tag{2}$$

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2 \tag{3}$$

$$N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \tag{4}$$

假设：

(i)只发生上述反应和 CO_2 的化学吸收；

(ii)天然气由 CH_4 组成；

(iii)空气由物质的量分数分别为 0.80 N_2 和 0.20 O_2 组成；

(iv)步骤(1)和步骤(2)中 CH_4 的转化率由反应(2)中参加反应的氧气通过通入适量的空气来控制，以使 N_2 与 H_2 的物质的量比恰为 1∶3，求 1200 m^3(标准状况下)天然气生成 1.00 ton NH_3 过程的总效率。问：

(a)如果符合上述假设的天然气完全转化，则每摩尔天然气形成多少摩尔 NH_3？

(b)在(a)中算出的最大生产率是实际生产率吗？

解答 (a)N_2 与 H_2 的物质的量比一定是 1∶3，空气中每 4.0mol N_2 必伴有 1.0mol O_2。每 1.0 mol由反应(1)与(2)产生的 CO 最终反应生成 1 mol 反应(3)中的 H_2。因而，每 1.0mol O_2 生成 6.0 mol H_2[反应(2)]。因此，需比 6.0mol 多的 H_2 以使 N_2 与 H_2 的物质的量比为 4.0/12.0。因而 4.0mol 的 N_2 需 1.5mol CH_4[反应(1)]以产生 6.0mol H_2；2.0mol CH_4[反应(2)]以产生 6.0mol H_2。总共需 3.5mol CH_4 以产生 12.0mol H_2，12.0mol H_2 再与 4.0 mol N_2 反应生成 8.0mol NH_3，所以每摩尔 CH_4 产生 8.0/3.5=2.29 mol NH_3。

(b) $n=\frac{(1200\ m^3)(10^3 L/m^3)(1.00\ atm)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(273\ K)}=53.5\times10^3\ mol\ CH_4$

$$理论产量为：(53.5\times10^3\ mol\ CH_4)\left(\frac{2.29\ mol\ NH_3}{mol\ CH_4}\right)=122.5\times10^3\ mol\ NH_3$$

$$产生的\ NH_3=(1.00\times10^6\ g\ NH_3)\left(\frac{1\ mol\ NH_3}{17.0\ g\ NH_3}\right)=58.8\times10^3\ mol$$

$$产率=\left(\frac{58.8\times10^3}{122.5\times10^3}\right)(100\%)=48.0\%$$

12.170 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 混合物的质量为 22.0 g，与足量盐酸反应，反应放出的 CO_2 在 25℃，0.947 atm 下的体积为 6.00L。求混合物中 Na_2CO_3 的百分含量。

解答 $Na_2CO_3+2HCl\longrightarrow CO_2+H_2O+2NaCl$　$NaHCO_3+HCl\longrightarrow CO_2+H_2O+NaCl$

产生的 CO_2 物质的量等于反应前 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的物质的量之和。

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.947\ atm)(6.00\ L)}{(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}=0.232\ mol$$

令 Na_2CO_3 的质量为 x g，则 $NaHCO_3$ 的质量为$(22.0-x)$g。每种反应物的物质的量等于质量除以分子量。所以

$$\frac{x}{106.0}+\frac{22.0-x}{84.01}=0.232\quad x=12.1\ g\ Na_2CO_3\quad 22.0-x=9.9\ g\ NaHCO_3$$

$$Na_2CO_3\ 的百分含量：\left(\frac{12.1\ g\ Na_2CO_3}{22.0\ g\ 总量}\right)(100\%)=55.0\%$$

12.171 质量分数为 35%的 $Al_2(CO_3)_3$ 与沙的混合物与过量盐酸反应生成 3.96g CO_2。沙不与 HCl 反应，$Al_2(CO_3)_3$ 的反应如下：

$$Al_2(CO_3)_3+6HCl=\!=\!=2AlCl_3+3H_2O+3CO_2$$

(a)求 $Al_2(CO_3)_3$ 的质量；

(b)求消耗掉的 HCl 的质量；

(c)求生成的 $AlCl_3$ 的质量；

(d)求生成的 CO_2 在 27℃，2.00 atm 下的体积；

(e)求混合物质量。

解答 (a)$(3.96\ g)\left(\frac{1\ mol}{44.0\ g}\right)=0.0900\ mol\ CO_2$

$$(0.0900\ mol\ CO_2)\left(\frac{1\ mol\ Al_2(CO_3)_3}{3\ mol\ CO_2}\right)=0.0300\ mol\ Al_2(CO_3)_3$$

$$(0.0300\ mol)\left(\frac{234\ g}{mol}\right)=7.02\ g\ Al_2(CO_3)_3$$

(b)$(0.0900\ mol\ CO_2)\left(\frac{6\ mol\ HCl}{3\ mol\ CO_2}\right)\left(\frac{36.5\ g}{mol\ HCl}\right)=6.57\ g\ HCl$

(c)$(0.0900\ mol\ CO_2)\left(\frac{2\ mol\ AlCl_3}{3\ mol\ CO_2}\right)\left(\frac{133.5\ g}{mol\ AlCl_3}\right)=8.01\ g\ AlCl_3$

(d)$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.0900\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(300\ K)}{2.00\ atm}=1.11\ L$

(e)$(7.02\ g\ Al_2(CO_3)_3)\left(\frac{100\ g\ 混合物}{35.0\ g\ Al_2(CO_3)_3}\right)=20.1\ g\ 混合物$

第13章 更深入的气体概念

注意:做本章习题前,先了解表13.1的内容。

13.1 van der Waals 方程

13.1 证实并解释:分子运动论与 van der Waals 常数 a、b 关系密切。

解答 常数 a 反映了实际气体分子间吸引力的大小。分子运动论假定分子间作用力为零,这种近似在多数情况下是正确的。常数 b 反映了分子本身的实际体积。分子运动论近似认为分子体积为零或可以忽略,这种近似有时也是正确的。

13.2 在 van der Waals 方程中

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

常数 a 说明实际气体的什么性质?

解答 分子间吸引力。

13.3 用 van der Waals 方程计算 47℃下 10.0mL CO_2 在 2L 的容器内的压力,再用理想状态方程计算。并和经验值 82atm 作比较。

解答

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

从表13.1 $a=3.59\ L^2\cdot atm/mol$ 和 $b=0.0427\ L/mol$

$$\left(P+\frac{100\times3.59}{4.00}\ atm\right)\left[(2.00\ L)-(10.0\ mol)\left(0.0427\ \frac{L}{mol}\right)\right]=10.0(0.0821)(320)L\cdot atm$$

$P=77\ atm$

由理想气体方程:$(2.00\ L)P=(10.0)(0.0821)(320)L\cdot atm$,得 $P=131\ atm$

由于总压值过高,故气体不符合理想气体,van der Waals 方程的结果与经验值更接近。

表13.1 van der Waals 常数

气体	a $L^2\cdot atm/mol^2$	b L/mol	气体	a $L^2\cdot atm/mol^2$	b L/mol
He	0.0341	0.0237	C_2H_4	4.47	0.0571
Ne	0.2107	0.0171	CO_2	3.59	0.0427
H_2	0.244	0.0266	NH_3	4.17	0.0371
N_2	1.39	0.0391	H_2O	5.46	0.0305
CO	1.49	0.0399	Hg	8.09	0.0170
O_2	1.36	0.0318			

13.4 计算25℃下,0.60mol NH_3 在 3.00L 容器内的压力。
(a) 用理想气体方程;(b)用 van der Waals 方程。

解答 (a)$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.60\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}{3.00\ L}=4.9\ atm$

(b)$P=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$

$$=\frac{(0.60\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(298\ K)}{(3.00\ L)-(0.60\ mol)(0.0371\ L/mol)}-\frac{(0.60\ mol)^2(4.17\ L^2\cdot atm/mol^2)}{(3.00\ L)^2}=4.8\ atm$$

13.5 计算30℃下,15.00mol 氖气在 12.0L 容器内的压力。
(a) 用理想气体方程计算;(b) 用 van der Waals 方程计算。

解答 (a)$P=\frac{(15.00\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(303\ \text{K})}{12.0\ \text{L}}=31.1\ \text{atm}$

(b)$P=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$

$$=\frac{(15.00\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(303\ \text{K})}{(12.0\ \text{L})-(15.00\ \text{mol})(0.0171\ \text{L/mol})}-\frac{(15.00\ \text{mol})^2(0.2107\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2)}{(12.0\ \text{L})^2}$$

$=31.4\ \text{atm}$

13.6 (a)在什么条件下,van der Waals 方程比理想气体方程更适用?(b)用理想气体方程,(c) van der Waals 方程计算 25℃下 12.0 mol CO 在 10.0L 容器内的压力;(d)用理想气体方程,(e) van der Waals 方程计算 25℃下 0.120 mol CO 在 10.0L 容器内的压力。

解答 (a)与理想气体方程相比,van der Waals 方程更适用于高压、低温的非理想气体。在这种状态下,气体表现出非理想行为(注意:与理想气体状态方程一样,van der Waals 方程在低压时比在高压时精确)。

(b)$P=\frac{(12.0\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{10.0\ \text{L}}=29.4\ \text{atm}$

(c)$P=\frac{(12.0\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{(10.0\ \text{L})-(12.0\ \text{mol})(0.0399\ \text{L/mol})}-\frac{(12.00\ \text{mol})^2(1.49\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2)}{(10.0\ \text{L})^2}$

$=28.7\ \text{atm}$

(d)$P=\frac{(0.120\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{10.0\ \text{L}}=0.294\ \text{atm}$

(e)$P=\frac{(0.120\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{(10.0\ \text{L})-(0.120\ \text{mol})(0.0399\ \text{L/mol})}-\frac{(0.120\ \text{mol})^2(1.49\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2)}{(10.0\ \text{L})^2}$

$=0.294\ \text{atm}$

13.7 用 van der Waals 方程计算 0℃下,10.0mol NH_3 在 10.0L 容器内的压力。

$$\left(P+n^2\frac{a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT\quad a=4.2\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2\quad b=0.037\ \text{L/mol}$$

解答 $\left[P+(10.0\ \text{mol})^2\left(\frac{4.2\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2}{(10.0\ \text{L})^2}\right)\right][(10.0\ \text{L})-(10.0\ \text{mol})(0.037\ \text{L/mol})]=nRT$

$(P+4.2\ \text{atm})(9.6\ \text{L})=(10.0\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\ \text{K})\quad P=19.1\ \text{atm}$

13.8 在 100℃、50.0atm 下 3.00mol O_2 占多少体积?(a)用理想气体方程;(b)用 van der Waals 方程[提示:将(a)中得到的值代入(b)中作压力修正后得一较优值;再由此较优值代入得另一个更好的较优值,如此连续近似计算,直到两个连续值间的差别可以忽略,即得最优值]。

解答 (a)$V=nRT/P=1.84\ \text{L}$

(b)$V=\frac{nRT}{P+n^2a/V^2}+nb$

$$=\frac{(3.00\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(373\ \text{K})}{(50.0\ \text{atm})+(3.00\ \text{mol})^2(1.36\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2)/(1.84\ \text{L})^2}+(3.00\ \text{mol})(0.0318\ \text{L/mol})$$

$=1.81\ \text{L}$

将 V 的这个新值 1.81L 代入到方程右边分母中第一项中 V 中后,得到 $V=1.81\text{L}$。当两个连续值相同时,计算完毕(用 1.81L 计算出 P 的大小作检验)。

13.9 根据 van der Waals 方程,在 100℃,20.0atm 下 7.00L NH_3 的物质的量为多少(参见题 13.08 中提示)?

解答 $$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(20.0\ \text{atm})(7.00\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(373\ \text{K})}=4.57\ \text{mol}$$

将此值代入 van der Waals 方程

$$n=\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)\left(\frac{V-nb}{RT}\right)=\frac{\left[\left(20.0+\frac{(4.57)^2(4.17)}{(7.00)^2}\right)\text{atm}\right]\{[7.00-(4.57)(0.0371)]\text{L}\}}{(0.0821)(373)\text{L}\cdot\text{atm/mol}}=4.86\ \text{mol}$$

用 4.86mol 代替方程右边的 n 解出新值 $n=4.90\text{mol}$;再把 $n=4.90\text{mol}$ 代入到方程右边,得到 $n=4.91\text{mol}$;再把 $n=4.91\text{mol}$ 代入到右边,得到 $n=4.91\text{mol}$,即是结果。

13.10 对一定量气体，分别说明：(a) 温度一定，高压比低压；(b)压力一定，低温比高温的 van der Waals 方程偏离理想气体方程更大。

解 $$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \quad \text{对比} \quad PV=nRT$$

(a)高压下，气体体积小，因此高压下 n^2a/V^2 项在式中的作用比在低压下、气体体积大的作用更大(平方项使压力的变化对 n^2a/V^2 项比对 P 的影响更大)，且常数项 nb 也对小体积(高压)影响更大。(b)低温而压力一定时体积一定小，由此造成的影响同(a)。

13.11 假定水蒸气是理想气体，计算 100℃、1.00atm 下每摩尔水蒸气的体积，并求 1.00atm、100℃液态水的体积(密度=0.958g/mL)。假定得到的液态水体积值是分子本身总体积，分子间隙可以忽略，计算 100℃下水蒸气占总体积的百分数(自由体积)。和水的 van der Waals 常数 b(表 13.1)作比较，试解释差别的原因。

解 对气体：

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(1.00\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(373\ \text{K})}{1.00\ \text{atm}}=30.6\ \text{L}$$

对液体：V=质量/密度=(18.0 g)/(0.958 g/mL)=18.8 mL

占的体积百分数：

$$\left(\frac{18.8\ \text{mL}}{30600\ \text{mL}}\right)(100\%)=0.0614\ \%$$

自由体积百分数：(100.0000%)−(0.0614%)=99.9386%

13.12 比较 NH_3 和 N_2 的 van der Waals 常数，解释为什么 NH_3 的 a 值较大，而 N_2 的 b 值较大。

解 常数 a 与分子间力有关，因 NH_3 存在氢键，故分子间力大。所以 NH_3 的 a 值较大。常数 b 和分子体积有关，NH_3 中的 H 原子几乎不占体积，NH_3 的体积约为 N_2 的 $\frac{1}{2}$ 稍多。

13.13 根据理想气体定律，一定体积气体在 0 K 下的压力为零，且和体积无关。解 van der Waals 方程精确地求压力。一定体积实际气体的压力随温度的变化与体积无关吗？根据表 13.1 的数据，求 1.0mol、1.0L 压力为 0 时 He 和 C_2H_4 的热力学温度，并和 He、C_2H_4 的标准沸点做比较。

解 $$P=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

一定体积实际气体的压力随温度的变化与体积不是无关的，因为与体积有关的校正因子或多或少与体积有关。

对 He：

$$0=\frac{(1.0\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(T)}{(1.0\ \text{L})-(1.0\ \text{mol})(0.0237\ \text{L/mol})}-\frac{(1.0\ \text{mol})^2(0.0341\ \text{L}^2\cdot\text{atm/mol}^2)}{(1.0\ \text{L})^2}$$

$$\frac{(0.0821\ \text{atm/K})T}{0.98}=0.0341\ \text{atm} \quad T=0.41\ \text{K} \quad (\text{标准沸点}=4\text{K})$$

对 C_2H_4：

$$\frac{(0.0821\ \text{atm/K})T}{0.94}=4.47\ \text{atm} \quad T=51\ \text{K} \quad (\text{标准沸点}=169\text{K})$$

13.14 (对 1mol 气体)将 van der Waals 方程扩展为体积的三次方程。在临界温度 T_c、临界压强 P_c 下 1mol 气体的体积是临界体积 V_c，由此求 a、b 与临界数据关系表达式。

解 $$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \quad PV+\frac{a}{V}-\frac{ab}{V^2}-bP=RT \quad V^3-\frac{bP+RT}{P}V^2+\frac{a}{P}V-\frac{ab}{P}=0$$

当 $P=P_c$，$T=T_c$ 时，三次方程有惟一解 $V=V_c$，因此此方程与下述方程等价

$$(V-V_c)^3=V^3-3V^2V_c+3VV_c^2-V_c^3=0$$

V^2 的系数为

$$\frac{bP_c+RT_c}{P_c}=3V_c \quad b=\frac{3V_cP_c-RT_c}{P_c}=3V_c-\frac{RT_c}{P_c}$$

V 的系数为

$$\frac{a}{P_c}=3V_c^2 \quad a=3V_c^2P_c$$

V^0 的系数为

$$V_c^3 = ab/P_c \quad ab = V_c^3 P_c \quad a = 3V_c^2 P_c (\text{由上而得}) \quad b = \frac{1}{3}V_c$$

13.15 (对 n mol 气体)将 van der Waals 方程扩展为 V 的三次方程,解此方程,计算 100℃、50.0atm 下 3.00mol O_2 的体积,并和题 13.8 中连续近似计算的值作比较。

解
$$\left(P+\frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

$$PV-Pnb+\frac{n^2 a}{V}-\frac{n^3 ab}{V^2}=nRT \quad V^3-\left(\frac{nRT}{P}+nb\right)V^2+\left(\frac{n^2 a}{P}\right)V-\frac{n^3 ab}{P}=0$$

方程 $y^3+py^2+qy+r=0$,通过作替换 $y=x-p/3$ 转换为 $x^3+vx+w=0$,

这里 $v=(3q-p^2)/3$,$w=(2p^3-9pq+27r)/27$,再作进一步替换

$$A=\sqrt[3]{-\frac{w}{2}+\sqrt{\frac{w^2}{4}+\frac{v^3}{27}}}$$

和

$$B=\sqrt[3]{-\frac{w}{2}-\sqrt{\frac{w^2}{4}+\frac{v^3}{27}}}$$

得到三个可能解:

$$x=A+B \quad x=-\frac{A+B}{2}+\sqrt{-3}\left(\frac{A-B}{2}\right) \quad x=-\frac{A+B}{2}-\sqrt{-3}\left(\frac{A-B}{2}\right)$$

由已知数据:

$$p=-\left(\frac{nRT}{P}+nb\right)=-\left(\frac{(3.00)(0.0821)(373)}{50.0}+(3.00)(0.0318)\right)=-1.93$$

$$q=\frac{n^2 a}{P}=\frac{(3.00)^2(1.36)}{50.0}=0.245$$

$$r=-\frac{n^3 ab}{P}=-\frac{(3.00)^3(1.36)(0.0318)}{50.0}=-0.02335$$

得到

$$v=\frac{1}{3}(3(0.245)-(-1.93)^2)=-0.997$$

$$w=\frac{1}{27}[2(-1.93)^3-9(-1.93)(0.245)+27(-0.02335)]=-0.398$$

$$A=\sqrt[3]{-\left(\frac{-0.398}{2}\right)+\sqrt{\frac{(0.398)^2}{4}+\frac{(-0.997)^3}{27}}}=0.632$$

$$B=\sqrt[3]{0.199-0.0539}=0.525$$

$x=A+B=0.632+0.525=1.157$,x 的其他解是虚数解。

$$y=1.157-(-1.93/3)=1.80\ \text{L}$$

这个值与题 13.8 算出的值很接近。实际上,van der Waals 方程自身就有很大偏差,花费力气解三次方程得出的"精确解"也意义不大。

13.2 分子运动论基本要点

13.16 分子运动论的哪些基本原理可以证明(a)Dalton 分压原理?(b)Graham 散射原理?

解 (a)每种气体时刻处于随机运动中,彼此间无相互作用力,所以其压力与其他气体的存在无关。

(b)平均平动能和热力学温度成比例。

$$m_1 u_1^2 = m_2 u_2^2 \quad \frac{u_2}{u_1}=\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}=\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

13.17 求玻尔兹曼常数 k 与理想气体常数 R 的关系?

解
$$R=N_A k=(6.02\times10^{23})k$$

13.18 Ar、Ne、N_2、NH_3 四种气体,初始温度、压强相同,若体积绝热膨胀一倍,则为使温度恢复到原温度,哪个需要的热量大?

解 NH₃。因为它的分子间力——氢键最大。若分子间力最大，则为克服这些力所消耗的能量最大。因此要恢复到原温度吸收的热量最多。

13.19 解释为什么柴油机不需火花塞？

解 气体压缩可使温度高于汽油点火温度。

13.20 说明单位时间动量变化量和质量乘加速度的单位相同。

解 动量变化量 $\Delta(mv)$ 单位 kg·m/s，因此 $\Delta(mv)/\Delta t$ 的单位是

$$\frac{\mathrm{kg\cdot m/s}}{\mathrm{s}}=\mathrm{kg\cdot (m/s^2)}$$

13.21 轮胎快速泵入气体温度会升高。如果空气是理想气体，会有这种影响吗？

解 即使空气是理想气体（实际上不是）温度也会升高，压缩引起温度升高是因为此过程中能量消耗在气体上，能量转化为分子动能——热。

13.22 当高压 CO_2 从灭火器中喷出时，尽管 1.0atm 下 CO_2 的升华温度很低（−77℃），CO_2 仍形成固体颗粒，解释这一现象。

解 气体将空气向后推，来自分子动能的能量降低了平均动能——温度。

13.23 解释为什么 Boyle 定律不能用来计算实际气体由始态绝热膨胀到末态的体积？

解 实验中温度降低了。

13.24 证明：速度矢量 $\boldsymbol{u}$ 满足：$u^2=u_x^2+u_y^2+u_z^2$，即速度的平方等于三个轴向速度的平方和。

解 在图 13.1 两次用 Pythagorean 定理

$$u_x^2+u_y^2=h^2 \quad h^2+u_z^2=u^2 \quad 则 \quad u_x^2+u_y^2+u_z^2=u^2$$

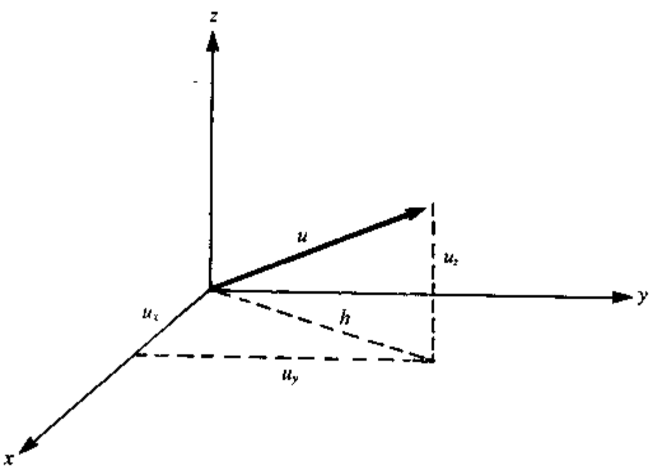


图 13.1

13.25 N/n 的数值为多少（N 是给定气体的分子个数，n 是物质的量）？

解 $\dfrac{(N\ 分子)/(体积\ V)}{(n\ \mathrm{mol})/(体积\ V)}=分子数/\mathrm{mol}=6.02\times10^{23}\equiv N_A$　（Avogadro 常量）

13.26 由分子运动论推断，在一个立方体盒子内的气体，当边长由 l 减小为 $\frac{1}{2}l$ 时压强如何变化，假定温度不变。

解 盒子的体积是原体积的 1/8：$(l/2)^3=V/8$（图 13.2）。因温度不变，分子保持原平均动能和原均方速度 $\overline{\mathrm{KE}}=(3/2)kT=(1/2)m\overline{u^2}$。分子撞击墙 A 的频率增大一倍（图 13.2），因为在 x 方向路程减为 1/2，同时 A 的面积减为原面积的 1/4，则压强（每单位面积）会以 4 的倍率增长。因此碰撞墙 A 产生的压力增加 2 倍，墙面积缩小使压力增加到 4 倍，所以总共增加 8 倍。结论和 Boyle 定律预测的相同。

13.27 某气体在体积固定的容器内。由分子运动论证明：热力学温度增大到 4 倍会使压力也增大到 4 倍。

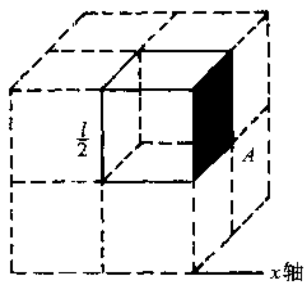


图 13.2

解答 热力学温度增大到4倍，使平均分子动能增大到4倍，$\overline{KE}$的增加使均方根速度增加到2倍：

$$\overline{KE}_1=\frac{1}{2}mu_1^2 \quad \overline{KE}_2=\frac{1}{2}mu_2^2=4\,\overline{KE}_1=\frac{1}{2}m(2u_1)^2$$

因此在高温下分子运动速度增大1倍，故碰撞频率增大1倍。此外由于分子运动速度增大1倍使动量加倍，且在墙上的动量变化也加倍——每次撞墙的力度加倍。频率加倍和动量变化加倍和起来的效果是压力增大到4倍，符合 Charles 定律。

13.28 比较25℃的空气分子平均速度和在10mi/h的风中的总速度。

解答 在微风中，所有分子都有一个叠加在无规则运动的风方向上的平动能。无规则运动中任意方向上的分子数量和平均速度相等，而在微风中更多的分子沿风的方向运动，风方向上的平均速度比其他方向的大(然而，在各方向上平均速度的差别非常小)。

13.29 下列哪些是矢量：

(a)力；(b)动量；(c)能量；(d)速率；(e)速度；(f)温度；(g)压力。

解答 矢量不仅有大小而且有方向，因此(a)力、(b)动量、(e)速度是矢量。

13.30 将纯净的实际气体压入真空器内哪些因素影响温度降低的大小?

解答 分子间力(影响损失的热量大小)和热容(和损失的热量一起影响温度降低)。

13.31 绝对零度可以用几种实验方法确定?

解答 绝对零度可以从气体数据($PV=nRT$)、自由能随温度的变化($\Delta G=\Delta H-T\Delta S$)、电化学势能[$\varepsilon=\varepsilon^{\ominus}-(RT/nF)(\ln Q)$]和$\overline{KE}=\frac{3}{2}kT$得出。

13.32 一定量实际气体绝热真空膨胀，体积由1L变为2L，温度降了1.0℃。如果一半量的该气体经绝热真空膨胀，体积由1 L变为2L，还会有同样的温度降吗? 解释原因。

解答 分子个数减半使气体压力降低，从而使气体膨胀所要克服的分子间力减少，所以动能损失减少，因此温度降低也会减少。

13.33 分子运动论的哪些假说应用于实际气体时是近似的?

解答 分子间无相互作用力和分子体积忽略不计。

13.3 气体分子的动能

13.34 对下列速度，求(a)平均速度；(b)均方速度；(c)均方根速度；(d)最可几速度。

10 m/s　　15 m/s　　20 m/s　　25 m/s　　25 m/s　　30 m/s

解答 (a)所有速度用 m/s 表示：$\frac{10+15+20+25+25+30}{6}=21$ m/s

(b)$\frac{(10)^2+(15)^2+(20)^2+(25)^2+(25)^2+(30)^2}{6}=479\ \mathrm{m^2/s^2}$

(c)$\sqrt{479\ \mathrm{m^2/s^2}}=22$ m/s

(d)25 m/s(这个速度是最可能出现的速度——这里是两次)。

13.35 计算气体分子在0℃时的动能。

解 $\overline{KE}=\frac{3}{2}kT=(1.50)(1.381\times10^{-23}\text{J/分子·K})(273\text{ K})=5.66\times10^{-21}\text{ J/分子}$

注意：在平均动能的计算中，气体的种类无关紧要。

13.36 计算 0℃下 H_2 分子的均方根速度。

解 均方根速度用关联平均动能与温度的关系式计算：

$\overline{KE}=\frac{1}{2}mu^2=\frac{3}{2}kT$ 这里 $k=\frac{R}{N_A}$(见题 13.17)

要得到 u(cm/s)，必须用分子质量 g(等于分子量 M 除以 Avogadro 常量 N_A)：

$$\frac{1}{2}\frac{M}{N}u^2=\frac{3}{2}\frac{R}{N}T$$

$$u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\sqrt{\frac{3(8.31\times10^7\text{ erg/mol·K})(273\text{ K})}{2.01\text{ g/mol}}}$$

$$=\sqrt{3.39\times10^{10}\text{ cm}^2/\text{s}^2}=1.84\times10^5\text{ cm/s}=1.84\text{ km/s}=4140\text{ mi/h}$$

13.37 计算下列比值(a)rms 速度和最可几速度；(b)平均速度和最可几速度

解 (a) $\frac{u_{rms}}{u_{mp}}=\frac{(3kT/m)^{1/2}}{(2kT/m)^{1/2}}=\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}=1.22$

(b) $\frac{u_{avg}}{u_{mp}}=\frac{(8kT/\pi m)^{1/2}}{(2kT/m)^{1/2}}=\left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2}=1.13$

13.38 多大温度下 CO_2 的最可几速度是 50℃下的 2 倍？

解 $\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}=2\left(\frac{2k(323\text{ K})}{m}\right)^{1/2}$ $T=4(323\text{ K})=1292\text{ K}=1019℃$

13.39 计算 H_2 在 100℃时的均方根速度。

解 $u_{rms}=\left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}=\left[\frac{3(1.381\times10^{-23}\text{ J/K})(373\text{ K})(1\text{ m}^2\cdot\text{kg/s}^2\cdot\text{J})}{(2.016\text{ u})(1.66\times10^{-27}\text{ kg/u})}\right]^{1/2}$

$$=(4.62\times10^6\text{ m}^2/\text{s}^2)^{1/2}=2.15\times10^3\text{ m/s}=2.15\text{ km/s}$$

13.40 300℃时 UF_6 和 H_2 的平均分子动能比是多少？

解 平均分子动能只和温度有关，与物质种类无关，所以比值是 1∶1。

13.41 1mol CO_2 在 450℃时动能是多少(以 kcal 表示)？

解 $\overline{KE}=\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}(1.381\times10^{-23}\text{ J/K})(450\text{ K})=9.32\times10^{-21}\text{ J}=9.32\times10^{-24}\text{kJ}$

1mol CO_2：$(9.32\times10^{-24}\text{kJ})(6.02\times10^{23})=(5.61\text{ kJ})\left(\frac{1\text{ kcal}}{4.184\text{ kJ}}\right)=1.34\text{ kcal}$

13.42 多大温度下 N_2 分子和 330K 下的 He 原子的平均速度相同？

解 $u_{平均}(\text{He})=\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}=\left(\frac{8k(330\text{ K})}{\pi(4.0\text{ u})}\right)^{1/2}$ $u_{平均}(N_2)=\left(\frac{8kT}{\pi(28.0\text{ u})}\right)^{1/2}$

既然平均速度相同，则方程的右边相等，平方后也相等：

$$\frac{8k(330\text{ K})}{\pi(4.0\text{ u})}=\frac{8kT}{\pi(28.0\text{ u})} \quad T=\left(\frac{28.0}{4.0}\right)(330\text{ K})=2310\text{ K}$$

13.43 多大温度下 He 原子和 300K 下的 H_2 分子的均方根速度相同？

解

$$\overline{KE}=\frac{3}{2}kT=\frac{1}{2}mu^2$$

如果 He 和 H_2 的 u 相同，则 u^2 也相同：

$$u^2=\frac{3kT}{m}=\frac{3k(300\text{K})}{2\text{u}}=\frac{3kT_{He}}{4\text{u}} \quad T_{He}=2(300\text{ K})=600\text{ K}$$

13.44 多大温度下 H_2 分子和 35℃下的 N_2 分子均方根速度相同？

解 两种气体的均方根速度 u 相同：

$$u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\sqrt{\frac{3R(308\text{ K})}{28.0\text{ g/mol}}}=\sqrt{\frac{3RT}{2.00\text{ g/mol}}} \quad \sqrt{\frac{308\text{ K}}{28.0}}=\sqrt{\frac{T}{2.00}} \quad T=22.0\text{ K}$$

13.45 计算 18℃下 O_2 分子的均方根速度和平均动能。

解 用 SI 单位计算：

$$u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\sqrt{\frac{3(8.31\ \text{J/mol}\cdot\text{K})(291\ \text{K})}{32.0\times10^{-3}\ \text{kg/mol}}}=4.76\times10^{2}\ \text{m/s}$$

$$\overline{\text{KE}}=\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}\left(\frac{8.31\ \text{J/mol}\cdot\text{K}}{6.02\times10^{23}\ \text{分子/mol}}\right)(291\ \text{K})=6.03\times10^{-21}\ \text{J/分子}$$

检验：$\frac{1}{2}mu^2=\frac{1}{2}[(32\ \text{u})(1.66\times10^{-27}\ \text{kg/u})](4.76\times10^{2}\ \text{m/s})^2$

$=6.02\times10^{-21}\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2=6.02\times10^{-21}\ \text{J}$

13.46 (a)证明下列数平方的平均和平均的平方不同：5,10,15,20；(b)哪个更大？(c)对一定量的分子，为什么均方根速度(而不是平均速度)有更大的物理意义？

解 (a)$\frac{(5)^2+(10)^2+(15)^2+(20)^2}{4}=187.5\quad\left(\frac{5+10+15+20}{4}\right)^2=156.25$

(b) 平方的平均大，因为平方的过程对增加大数的重要性比对减少小数的重要性更起作用(这对任意组数均成立)。

(c)均方根速度直接和分子动能有关。

13.47 某一定气态物质的总分子能量是分子的平动能、转动能和振动能的总和。

(a)哪些项与气体热力学温度成比例？

(b)哪些项与物质的比热有关？

(c)哪些项与分子的红外吸收有关？

解 (a)平动能 (b)都有关 (c)转动能和振动能

13.48 多大温度下 H_2 分子和 35℃下的 N_2 分子平均动能相同？

解 35℃($\overline{\text{KE}}$只和热力学温度有关，与气体种类无关，见题 13.44)

13.49 证明理想气体定律可以写为 $p=(2/3)\varepsilon$，ε 是每单位体积的动能。

解 $PV=nRT=\frac{N}{N_A}RT=N\frac{R}{N_A}T=NkT=\frac{2}{3}N(\frac{3}{2}kT)=\frac{2}{3}(N\times\overline{\text{KE}})=\frac{2}{3}(\text{总}\overline{\text{KE}})$

所以：$P=\frac{2}{3}\left(\frac{\text{总}\overline{\text{KE}}}{V}\right)=\frac{2}{3}\varepsilon$

13.50 一个分子的总动能和它的平动能有何不同？什么气体的两者相同？

解 一个分子的总动能包括平动能和转动能、振动能。只有对后两种能量为 0 的单原子分子来说，总能量等于平动能。

13.51 多大温度下气态 H_2 分子的平均平动能等于将分子分离成原子所需的能量(104kcal/mol)？

解

$$\overline{\text{KE}}=\frac{3}{2}kT$$

对 1mol：

$$N_A\ \overline{\text{KE}}=\frac{3}{2}RT=\frac{3}{2}(1.987\ \text{cal/mol}\cdot\text{K})T=1.04\times10^{5}\ \text{cal/mol}$$

$$T=\frac{2(1.04\times10^{5}\ \text{cal/mol})}{3(1.987\ \text{cal/mol}\cdot\text{K})}=34\ 900\text{K}$$

13.52 如果某气体的一个分子的动能和该气体的分子平均动能相同，则这个分子的速度也和整个气体的分子平均速度相同吗？为什么？

解 不相同。这个分子的平均动能对应平均 u^2，但平均 u^2 不是平均 u 的平方(见题 13.46)。

13.53 根据原子和分子运动解释为什么 CH_3OCH_3 的热容(66.5 J/mol K)比 He 的(20.9J/mol K)大得多？

解 温度增加，CH_3OCH_3 的平动能和转动能增加。所需的这个额外增加的能量就反映为大的热容。

13.54 CO_2 和 He 分别储存在完全相同的容器内，初始温度和压力相同，从表 13.1 中数据判断：

(a)分别向真空膨胀，体积增加 1 倍，若恢复到原温度哪个需要的热量更大？

(b)恒温恒压下(1atm),体积增加1倍,哪个对环境做的功更大?

(c)如果气体能从容器内的一个很小的孔中渗透出去,哪个的压力减少率更大?

(d)哪个的分子碰撞间的平均路程更长?

(e)吸收相同的热量,哪个的温度升高更多?

解 (a) CO_2。因为它为克服分子间力损失的热量更多。

(b)He。因它向后推空气的所消耗能量(而不是克服分子间力的能量)更多。

(c)He。因它的分子量更小,因此渗透率更小。

(d)He。因它的分子更小。

(e)He。因对它吸收的热量全转化为平动能。

13.55 1h内对高速公路上的汽车速度研究所得数据如下。求这组汽车的:(a)平均速度;(b)均方根速度;(c)最可几速度。

速度(s)	汽车的辆数(n)	速度(s)	汽车的辆数(n)
47	2	56	210
48	7	57	192
49	20	58	144
50	45	59	112
51	102	60	63
52	150	61	26
53	205	62	11
54	220	63	4
55	250	66	2

解 (a)$\bar{v}$=平均速度=$(\sum n_i s_i)$/总数=97 253/1 765=55.10

(b)u=rms 速度=$\sqrt{(\sum n_i s_i^2)/\text{总数}}=\sqrt{5\ 372\ 657/1\ 765}=55.17$

(方程 $\bar{v}=(\sqrt{8/3\pi})u$ 对分子适用,对汽车不适用)

(c)最可几速度=数量最多的汽车的速度=55

13.56 如果题13.55中第二栏中的数据被意外删掉,为什么由表可推断有数据丢失?

解 速度曲线成"钟形"或类似的变化。其中最可能的值是最大值的一组数据令人怀疑可能有数据丢失。

13.4 Graham 定律

13.57 求同温同压下 Ne 和 He 的渗透率之比。

解 $$\frac{r(\text{Ne})}{r(\text{He})}=\sqrt{\frac{M(\text{He})}{M(\text{Ne})}}=\sqrt{\frac{4}{20}}=\frac{1}{\sqrt{5}}$$

13.58 求流过细针孔的 CO 和 H_2 的相对渗透率。

解 $$\frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{CO})}=\sqrt{\frac{M(\text{CO})}{M(\text{H}_2)}}=\sqrt{\frac{28.0}{2.00}}=3.74$$

13.59 求0℃、1atm下 H_2 和 O_2 的渗透率之比。

解 $$\frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{O}_2)}=\sqrt{\frac{32.0}{2.0}}=4.0$$

在此条件下,H_2 的渗透率是 O_2 的4倍。

13.60 某一饱和碳氢化合物的渗透率是 CH_4 的一半,求此化合物的分子式。

解 $$\frac{\text{该化合物的速率}}{\text{CH}_4\ \text{的速率}}=\sqrt{\frac{16\ \text{g/mol}}{M}}\approx\frac{1}{2}\quad M\approx 64\ \text{g/mol}$$

丁烷 C_4H_{10},分子量为58g/mol。

13.61 可以利用 UF_6 的两种同位素形式的渗透率的差别将铀同位素分开。一种形式含原子

量为 238 的铀，另一种含原子量为 235 的铀。问这两种分子的相对渗透率是多少？

解答 $M_{重}=238+6(19)=352$　$M_{轻}=235+6(19)=349$

$r_h/r_l=\sqrt{349/352}=0.996$

13.62 某容器内的纯氧气从小孔泄漏流向真空，55min 内容器的压力由 2000torr 降到 1500torr。如果同一容器充有另一种气体，压力在 85min 内由 2000torr 降到 1500torr，求第二种气体的分子量。

解答 $\frac{r_1}{r_2}=\frac{1/55\ \text{min}}{1/85\ \text{min}}=\sqrt{\frac{M}{32.0}}$　　注意：渗透率反比于渗透时间。

$M=76\ \text{g/mol}$

13.63 大汽缸中装满 He，压力是 2000lbf/in²。He 从汽缸的一个小细孔以 6.4mmol/h 的速度流向稀疏空间。若该汽缸在同一压力下充有 CO 气体，求需花多长时间使 10mmol CO 流出同一小孔？

解答 $\frac{r(\text{He})}{r(\text{CO})}=\sqrt{\frac{M(\text{CO})}{M(\text{He})}}=\sqrt{\frac{28.0}{4.00}}=\sqrt{7.00}=2.65$　　He 的逃逸率是 CO 的 2.65 倍

$r(\text{CO})=\frac{r(\text{He})}{2.65}=\left(\frac{6.4\ \text{mmol}}{\text{h}}\right)\left(\frac{1}{2.65}\right)=2.4\text{mmol CO/h}$　$(10\ \text{mmol CO})\left(\frac{1\text{h}}{2.4\ \text{mmol CO}}\right)=4.2\ \text{h}$

13.64 在 1200℃下氯原子和氯分子有如下平衡：$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$。可以通过测平衡混合物流出小孔的渗透率确定平均混合物的组成。测得在 1200℃、1.8torr 下混合物的渗透率是同条件下 Kr 的 1.16 倍，计算氯分子离解为氯原子的百分比。

解答 $\frac{r}{r(\text{Kr})}=\sqrt{\frac{M(\text{Kr})}{\overline{M}}}=1.16$　$\overline{M}=M(\text{Kr})/(1.16)^2=(83.80)/(1.16)^2=62.28$

令 1mol 原始氯分子达到平衡时氯原子的物质的量为 $2x$，则对应的平衡时氯分子的物质的量是$(1-x)$，平衡时对应的氯原子和氯分子的总相对量是$(1+x)$。所以平均分子量是

$$\overline{M}=\frac{(2x)(35.5)+(1-x)(71.0)}{1+x}=62.28 \qquad \frac{71.0}{1+x}=62.28$$

$x=0.140$，即氯分子 14.0%离解为氯原子。

13.65 有一太空囊中装满 Ne，温度是 290K，压力是 1.00atm。气体从一小孔流出，压力降低的速度是 0.30torr/s。

(a) 若囊内是同温同压的 NH_3，那么压力降低的速度是多少？

(b) 若囊内装摩尔分数 30.0% 的 He、20.0% 的 O_2 和 50.0% 的 N_2，总压力为 1.00atm，温度是 290K，那么相应的压力降低速度是多少？

解答 压力降低率和渗透率成比例。

(a) $\frac{r(\text{Ne})}{r(\text{NH}_3)}=\sqrt{\frac{M(\text{NH}_3)}{M(\text{Ne})}}=\sqrt{\frac{17.0}{20.2}}=0.917$　$r(\text{NH}_3)=r(\text{Ne})/0.917=\frac{0.30\ \text{torr/s}}{0.917}=0.33\ \text{torr/s}$

(b)平均分子量是　$0.300(4.0)+0.200(32.0)+0.500(28.0)=21.6$

$$\text{速度}=\left(\sqrt{\frac{20.2}{21.6}}\right)r(\text{Ne})=0.29\ \text{torr/s}$$

13.66 实验前，将一 6mm 长的 U 型管一端浸入浓的 NH_3 溶液中，另一端浸入浓的 HCl 溶液中。在 U 型管内 NH_3 的蒸气和 HCl 的蒸气相遇处有白色云雾即 $NH_4Cl(s)$产生。问云雾刚刚产生时 U 型管距 NH_3 溶液的相对距离是多少？

解答 扩散速度比是

$$\frac{r(\text{HCl})}{r(\text{NH}_3)}=\sqrt{\frac{17.0}{36.5}}=0.682$$

在给定时间内，HCl 移动的距离是 NH_3 的 68.2%，设 NH_3 移动的距离是 x，则 HCl 移动的距离是 $0.682x$。管总长是 $1.682x$，所以 NH_3 移动的距离相对值是

$$\frac{x}{1.682x}=0.595$$

13.67 如图 13.3 所示，在大气压下，充满 H_2 的一多孔杯和一玻璃管相连，玻璃管的另一端

浸入水中。解释为什么水会沿管上升？

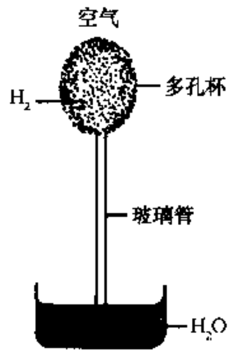


图 13.3

解答　水沿管上升是因为多孔杯中的 H_2 渗透出去的速度比空气渗透进来的速度快，杯中的压力下降，水被大气压压入管中。

13.68　同位素分离系数 f 定义为：同位素分离过程前，某给定物质相对浓度和同位素分离过程后相对浓度的比值

$$f=\frac{n_1'/n_2'}{n_1/n_2}$$

这里，n_1 和 n_2 是反应前两种物质的浓度。对于一步扩散过程，由 Graham 定律得：最大分离系数只不过是同位素分子扩散速度比。自然界中的铀是由质量比为 99.3% ^{238}U和 0.7%^{235}U 组成。问：

(a) 由自然界的 U 来制备含^{235}U99.7%的产物，总的分离系数应是多少？

(b) UF_6 的同位素分子的一步扩散的理论分离系数是多少？

(c) 要制 99.7%的纯^{235}U，需几步理想扩散步骤？

(d) 自然界中 H_2 的组成(质量比)为：^1H 占 99.8%，^2H 占 0.02%。依上述方法计算从通常的气态 H_2 制备 99%的纯$^1H\,^2H$ 需进行几步理想扩散？

解答　(a) $f=\frac{0.997/0.003}{0.007/0.993}=4.7\times10^4$

(b) $^{238}UF_6$ 的分子量是 352，$^{235}UF_6$ 的分子量是 349

$$f'=\frac{r(^{235}U)}{r(^{238}U)}=\sqrt{\frac{352}{349}}=1.0043$$

(c) $(1.0043)^n=4.7\times10^4$　$n(\log 1.0043)=(\log 4.7)+4$　$n=\frac{4.67}{0.00186}=2.5\times10^3$

(d) $^2H_2$ 的比例很少，以$^1H\,^2H$ 形式存在的 H_2 占 0.02%。如果没有键断裂，则浓缩产物是 99%的$^1H\,^2H$。

$$f=\frac{0.99/0.01}{0.0002/0.9998}=5.0\times10^5\qquad f'=\sqrt{\frac{3.00}{2.00}}=1.22$$

$$n=\frac{(\log 5.0)+5}{\log 1.22}=\frac{5.7}{0.086}=66$$

13.69　在题 13.68(d)中指出，由自然界的 H_2 制备的^2H 更可能是以$^1H\,^2H$ 的形式而不是$^2H_2$ 的形式存在，因此通过扩散方法可以用氢的同位素混合物来获得^2H。什么样的化合物可以？举例。

解答　这类化合物应具备的特征是低分子量、可挥发、只有一个氢原子与 H 结合的元素是以一种同位素占主体的。如 HF，它可被认为是最好的例子，因为相对来说它的分子量小、F 是 100%的^{19}F。但氢键的存在使即使在气相 HF 的有效分子量在 1atm 下为 80，每个分子有 4 个 H，而且 H 可以在“分子”中交换，HF 可以在低压下减少氢键。

第14章　固体和液体

注意:在做本章题前,应先熟悉一下表14.1和表14.2。

14.1　晶体结构

14.1　解释为什么底心晶胞不可能是立方体?这种晶胞的最高对称形式是怎样的?

解析　立方晶胞必须有六个完全相同的面。底心晶胞的最高对称形式是四边形。

14.2　解释为什么不带电的原子或分子不会以简单立方结构形式形成晶体?

解析　不带电原子或分子可更有效地以最密结构形式堆积。

14.3　解释对于某给定元素的六方最密堆积结构与立方最密堆积结构有相同的密度。

解析　两种结构有相同的配位数,因此有相同的堆积分数。

14.4　金属金以面心立方晶格构型形成晶体,立方晶胞的边长(如图14.1)$a=4.070$ Å,

(a) 在金原子中相隔最近的原子之间的距离是多少?

(b) 在一个金原子周围有多少个与之距离为(a)中计算的值的金原子?

(c) 金的密度是多大?

(d) 证明金原子的填充因子(即立方体中所有金原子本身所占据的体积分数)为0.74。

解析　(a) 如图14.1,以立方晶胞某角上的金原子为参考原子。已知它与最近的另一个角上的金原子的距离为a,则它与面中心处的原子的距离是该面对角线长的一半,即

$$\frac{1}{2}(a\sqrt{2})=\frac{a}{\sqrt{2}}<a$$

因此最相邻金原子的距离为

$$\frac{4.070}{\sqrt{2}}=2.878\text{Å}$$

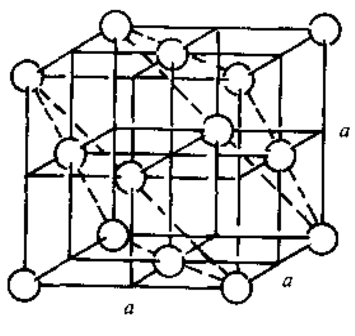


图14.1

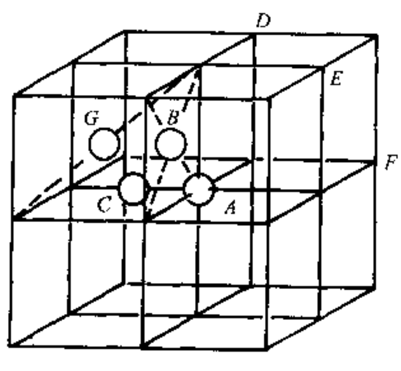


图14.2

(b) 该问题是要找出有多少个面心到某角上原子的距离是相等的。图14.2中,A点可作为参考角上的原子。B是一个距A最近的面心原子,在平面ABD中还有另三个与A距离相等的原子:位于该面的右上象限的正方形中心处的原子;位于该面的左下象限正方形中心处的原子;位于该面的右下象限正方形中心处的原子。这四点以A点为中心在同一平面上对称排列着。平面ACE,即平行于纸面的平面,也存在着位于围绕着A距离最近的分别在四个象限内正方形中心处的四个原子。同样地,垂直于纸面的ACF平面上也有四个这种原子。因此参考原子总共有12个距离最近的原子,即最密堆积结构的配位数。如果计算与面心上的B原子相距最近原子的数目,仍可得出这个数值。

(c) 对于面心立方结构,有8个角,6个面心,每晶胞的质量为:$\frac{1}{8}(8m)+\frac{1}{2}(6m)=4m$,式中的$m$是

单个金原子的质量，$m=197.0\text{u}$. 以克表示为：

$$m=(197.0\text{u})\left(\frac{1\text{ g}}{6.023\times10^{23}\text{u}}\right)=3.27\times10^{-22}\text{ g}$$

所以密度$=4m/a^3=\dfrac{4(3.27\times10^{-22}\text{ g})}{(4.070\times10^{-8}\text{ cm})^3}=19.4\text{ g/cm}^3$

如果知道晶格的尺寸、密度和单个原子质量，这种计算反推过去可以求阿伏加德罗常数。

(d) 相距最近的原子在最密堆积结构中相互接触，面心之间最近的距离由(a)中计算为 $a/\sqrt{2}$，必然等于两个球状原子的半径之和 $2r$。因此，$r=a/2^{3/2}$，由(c)知，每个晶胞有 4 个金原子，于是

$$4\text{个金原子的体积}=4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)=4\left(\frac{4}{3}\pi\right)\left(\frac{a}{2^{3/2}}\right)^3=\frac{\pi a^3}{3\sqrt{2}}$$

$$\text{同时可知堆积系数}=4\text{个金原子的体积/晶胞的体积}=\frac{\pi a^3/3\sqrt{2}}{a^3}=\frac{\pi}{3\sqrt{2}}=0.7405$$

注意到金晶胞的边长参数 a 被消掉了，所以该结果适合于任何立方最密结构。

14.5 说明金属金中四面体空隙和八面体空隙的叫法是很恰当的。分别算出占据金原子四面体空隙、八面体空隙的某个杂质原子与金原子之间的最近距离。每一个金原子里有多少个空隙存在？

解 看图 14.1，想像一下在前面的左上方的小立方体中的空隙。该空隙与小立方体四个角上的原子间距离相等，其长度是该立方体体对角线的一半，即：

$$\frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2}=\frac{a\sqrt{3}}{4}$$

这四个角上的原子确定了一个规则的四面体(见题 7.76)，该四面体的中心到四个角的距离相等，这正是我们所指出的空隙所在。这也说明了“四面体空隙”叫法的恰当性，因为该晶胞包含 8 个八面体空隙(每个小立方体有一个)和 4 个金原子(见题 14.4)，所以每个金原子中有 8/4＝2 个四面体空隙。

现在考虑图 14.1 中位于晶胞中心的空隙，该空隙与该晶胞六个面中心的距离是相等的，所有这些中心都是与空隙相距最近的位置。这六个点是八面体的顶点，八面体的各个面都是全等的等边三角形(其边是小立方体的面对角线)。这种构型是规则的八面体，空隙在它的中心，因此称它为“八面体空隙”。空隙与最近的原子间距离为 $a/2$，如果我们注意到如图 14.2 所示，实际晶体是由许多三维晶胞在空间成周期性排列而形成的点阵结构，也能得出空隙位于晶胞每边的中心的类似结论。每一个这种边心空隙被 4 个晶胞分享，因此每个晶胞的八面体数目是 $1+(1/4)\times12=4$ 个。于是八面体空隙与金原子数比为 4∶4＝1。

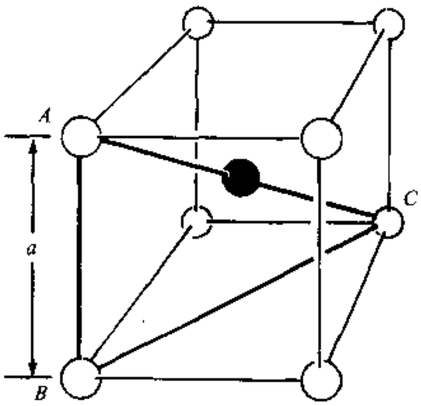
注意：四面体和八面体的空隙对于容纳杂质或合金中第二种物质，谁更占优？如果晶体作用力(不管其是什么性质的力)主要取决于相距最近的原子间的相互作用，那么八面体空隙由于有较多的最相邻原子(6 个，而不是 4 个)而占优；然而四面体的空隙由于最相邻原子间的距离更短($\sqrt{3}a/4=0.433a$，小于 $0.5a$)，所以它更可能与任何宿主原子作用。

14.6 CsCl 立方晶胞晶体中，晶胞的每个角上有 1 个 Cl^-，而且晶胞中心处有 1 个 Cs^-。用表 14.1 中的离子半径数据计算晶格常数 a，并与由 CsCl 的密度观测值 3.97 g/cm³ 计算出的晶格常数值比较。

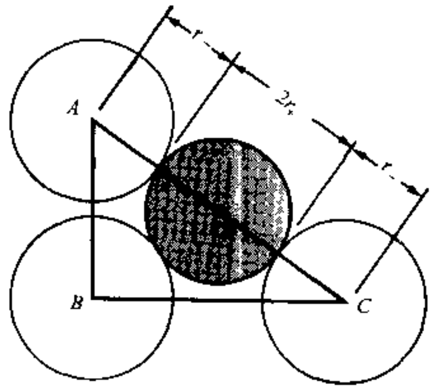
解 图 14.3(a)是 CsCl 晶胞简图，实心圆代表 Cs^+，空心圆代表 Cl^-，圆的大小比晶体边长 a 小很多，这是为了能更清楚的表示出不同离子的位置。图 14.3(b)是直角三角形 ABC 的更真实的表示，显示了体对角线 AC 上负-正-负离子相互接触的情况。

表 14.1

离子	离子半径	离子	离子半径	离子	离子半径	离子	离子半径
Li^+	0.60 Å	Cd^{2+}	0.97 Å	Mg^{2+}	0.65 Å	Cl^-	1.81 Å
Na^+	0.95 Å	Ni^{2+}	0.69 Å	Ca^{2+}	0.99 Å	Br^-	1.95 Å
K^+	1.33 Å	Al^{3+}	0.50 Å	Sr^{2+}	1.13 Å	I^-	2.16 Å
Cs^+	1.69 Å	H	2.08 Å	Ba^{2+}	1.35 Å	O^{2-}	1.40 Å
Ag^+	1.26 Å	F^-	1.36 Å	Zn^{2+}	0.74 Å	S^{2-}	1.84 Å



(a)



(b)

图 14.3

设想 Cl^- 和 Cs^+ 的最近距离是 Cs^+ 的离子半径与 Cl^- 的离子半径之和，即 1.69+1.81=3.50 Å，它是体对角线长的一半，即 $a\sqrt{3}/2$。那么：

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 3.50\ \text{Å} \quad \text{所以}\ a = \frac{2(3.50\ \text{Å})}{\sqrt{3}} = 4.04\ \text{Å}$$

如果数出每个晶胞中每种离子的数目，则可用密度来求 a。每个晶胞中含有的 Cl^- 离子数目是角上的 Cl^- 的数目的 1/8，即(1/8)×8=1。惟一的 Cs^+ 离子位于晶胞的中心，因此 Cs^+ 的分配数也是1(这种在化合物中原子或离子间的分配关系与该化合物分子式的实验式总是一致的，如本例中是1∶1)。每个晶胞的质量是一分子单位 CsCl 的质量。

$$\left(\frac{132.9 + 35.4}{6.02 \times 10^{23}}\right)\ \text{g} = 2.797 \times 10^{-22}\ \text{g}$$

$$\text{晶体的体积} = a^3 = \text{质量/密度} = \frac{2.797 \times 10^{-22}\ \text{g}}{3.97\ \text{g/cm}^3} = 70.4 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3$$

所以 $a = \sqrt[3]{70.4 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3} = 4.13 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 4.13\ \text{Å}$。

该数值是在实测密度的基础上求得的，因此更可靠。而求 a 所涉及到的离子半径是多种不同化合物求得的半径的平均值，相对而言可靠性较差。

14.7　图 14.3 是 CsCl 的结构，CsCl 属于什么晶系？是简单晶型还是复杂晶型？

解答　CsCl 晶体是简单立方晶系，晶胞的中心被与角上的离子相反电荷的离子所占据，晶胞中心不是晶格点的位置。

14.8　金属钾是体心立方晶系，其构型见图 14.4，晶胞长 a=5.20 Å。

(a) 相隔最近的原子间的距离是多少？

(b) 相隔第二近的原子间的距离是多少？

(c) 每个钾原子周围有多少个相距最近的钾原子？

(d) 每个钾原子周围相距第二近的原子有多少个？

(e)晶体钾的密度计算值是多少？

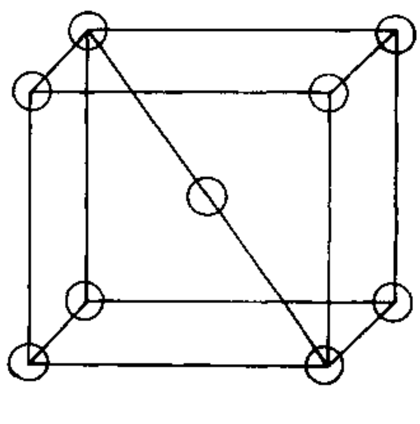


图 14.4

解答　(a) 该立方体体对角线长为 $\sqrt{3}$(5.20 Å)=9.01 Å，位于体对角线上相隔最近的原子间的距离为其一半长，即 4.50 Å。

(b) 5.20 Å，即晶胞边长。

(c) 8 个(例如，立方体中心的周围就有 8 个角)。

(d) 6 个(角上原子的第二近邻原子在每条晶胞边上,分别是前、后、左、右、上、下)。

(e) 每个晶胞中有两个钾原子:一个在体心立方体的中心;另一个分布在 8 个角上,每个角上有 1/8 个。它们的质量为

$$2\left(\frac{39.1\ \mathrm{g}}{6.02\times10^{23}}\right)=1.30\times10^{-22}\ \mathrm{g}$$

体积为

$$\left[(5.20\ \text{Å})\left(\frac{10^{-8}\ \mathrm{cm}}{1\ \text{Å}}\right)\right]^3=1.41\times10^{-22}\ \mathrm{cm}^3$$

密度为

$$\frac{1.30\times10^{-22}\ \mathrm{g}}{1.41\times10^{-22}\ \mathrm{cm}^3}=0.925\ \mathrm{g/cm^3}$$

14.9 CsCl 晶体构型可以以 NaCl 构型为标准,对半径进行校正后得出(如图 14.3 所示)。其必要条件是正离子的半径足够大,以防止相邻的 8 个负离子相互接触。为了防止它们的接触,r_+/r_- 的最小值是多少?

解 在 CsCl 晶体中,最相邻的正离子-负离子存在于该晶胞立方体的对角线上,最相邻的负离子-负离子位于晶胞的边上,其关系显示于图 14.3(b),图中 $\overline{AB}=a$,$\overline{BC}=\sqrt{2}a$,$\overline{AC}=\sqrt{3}a$,设想正、负离子沿边 $\overline{AC}$ 接触,则 $\overline{AC}=2(r_++r_-)=\sqrt{3}a$,在临界条件下,即负离子接触到了晶胞的边缘,$2r_-=a$,前式除以后式,有

$$\frac{r_+}{r_-}+1=\sqrt{3}\quad 即\quad \frac{r_+}{r_-}=\sqrt{3}-1=0.732$$

如果比率比该临界值小,负离子将相互接触(排斥力增加),同时正负离子将分开(降低了吸引力),这两种影响力往往使该晶型不稳定。

14.10 (a) 计算 CsCl 晶胞(如图 14.3 所示)中含有 CsCl 的分子式个数。

(b)每种离子的配位数是多少?

解 (a) 1 个[一个 Cl 原子在中心,一个 8×(1/8) Cs 原子在角上]。

(b) 8 个。

14.11 冰晶体的晶胞是六方晶胞。在此晶胞得以存在的较低温度下,晶格常数分别为 $a=4.53$ Å,$c=7.41$ Å(如图 14.5 所示),问在一个晶胞中有多少个水分子?

解 图 14.5 中晶胞体积为

$$V=(底边菱形面积)\times(高度\ c)=(a^2\sin60°)\times c$$
$$=(4.53\ \text{Å})^2(0.866)(7.41\ \text{Å})=132\ \text{Å}^3$$
$$=132\times10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$$

尽管在实验温度下冰的密度未知,但与 0℃时的值(0.92 g/cm³)相差不是很大。

晶胞的质量 $=V\times$ 密度 $=(132\times10^{-24}\ \mathrm{cm}^3)(0.92\ \mathrm{g/cm^3})(6.02\times10^{23}\ \mathrm{u/g})=73\ \mathrm{u}$

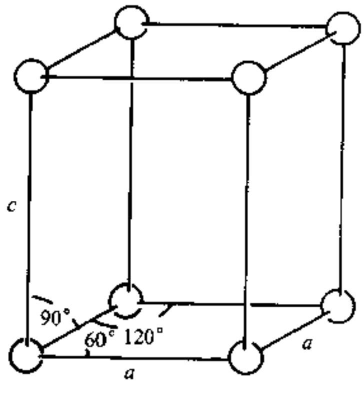


图 14.5

相当于水的分子量的 4 倍,故可得出结论:每个晶胞中有 4 个水分子。73u 与四个水分子质量即 72u 之间的差别显然在于实验温度下冰的密度的不精确性。

14.12 $BaTiO_3$ 晶体具有钙钛矿结构,可用立方晶格来描述,钡离子占据晶胞的角,氧离子占据晶胞的面心,钛离子占据晶胞的中心。

(a) 如果 Ti 被认为是占据 Ba-O 晶格的空隙,它占据的空隙属于什么空隙类型?

(b) Ti 占据该类型空隙的分数。

(c) 解释它占据空隙的类型为什么是这一种而不是另外一种?

解 (a) 八面体空隙。

(b) 位于晶胞中心的八面体空隙恰构成面心立方晶胞中所有八面体空隙的 1/4(参见题 14.05)。

(c) 晶胞中心的八面体空隙被钛离子占据,它周围有 6 个最相近的氧离子。余下的八面体空隙位于晶胞边心上,与任何八面体空隙一样,每个周围有 6 个最相近的离子,只不过 6 个最相邻原子中的 2 个是钡离子(位于某给定边的终点上),4 个是氧离子。两种阳离子 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 相接近,在静电方面是不利的。

14.13 氯晶体中 Cl_2 分子是分子层状的,并按人字型排列,相互之间以共价键相联。层内氯与氯之间的最短距离为 1.98 Å,相邻层与层之间通过 van der Waals 力相连,相邻层与层之间的氯原子之间最小距离是 3.69 Å。低温下观察固态 HCl 晶体,H—Cl 键长为 1.25 Å,Cl—Cl 之间的最短距离为 3.69 Å。

(a) 估算 Cl 原子的 van der Waals 半径;(b)如何解释 HCl 晶体中 Cl 之间的最短距离。

解答 (a)相邻层间 Cl 原子中心的最短距离可认为是 van der Waals 半径的两倍,所以其 van der Waals 半径是 3.69 Å 的一半,即 1.85 Å。通常估计 van der Waals 半径的拇指规则是:在其共价半径上再加上 0.8Å,在这里用这种方法得的结果是 1.8 Å(见表 7.1)。

(b) 由于 HCl 的极性,其晶体要稳定的话,HCl 分子中的一个 H 必须紧靠另一个相邻分子的 Cl 原子,因此 HCl 分子中最短的 Cl—Cl 间距实际上是 Cl—H…Cl 中 Cl 到 Cl 的距离。如果虚线只表示 van der Waals 力,则 Cl—Cl 间距应该等于 H—Cl 键长加上氯和氢的 van der Waals 半径。为了估计 H 原子的 van der Waals 半径,可先从 H—Cl 键长中扣除 Cl 原子的共价半径(0.99 Å)来估计氢的共价半径,得到的值为 0.26 Å(与别的原子相比,H 的共价半径随不同的化合物而更经常变化,但通常是 0.3~0.4 Å 之间的某一数值)。那么 H 原子的 van der Waals 半径近似为 0.3 Å + 0.8 Å = 1.1 Å。最后,Cl 到 Cl 之间的总距离可估算为

$$r(\text{HCl}) + r_{\text{v.d.w}}(\text{H}) + r_{\text{v.d.w}}(\text{Cl}) = 1.25 + 1.1 + 1.85 = 4.2\ \text{Å}。$$

事实上,Cl 到 Cl 之间的距离比这个值小得多,表明 HCl 分子间的作用力要强于 van der Waals 力。这种间距的偏小是由于一个分子 H 原子与另一个分子中 Cl 原子间的氢键作用引起的。

14.14 如果 CsCl 晶体的密度是 3.988 g/cm^3,计算晶胞中单个 CsCl 离子对占有的有效体积。

解答 $(1\ 个\ \text{CsCl}\ 晶胞)\left(\dfrac{168.4\ \text{g}}{6.02\times10^{23}\ 对}\right)\left(\dfrac{1\ \text{cm}^3}{3.988\ \text{g}}\right)=7.014\times10^{-23}\ \text{cm}^3$

14.15 参考题 14.14,求 Cs 到 Cs 核间的最短距离?已知它等于一个 CsCl 离子对空间体积对应的立方体的边长。

解答 因为 $1/(7.014\times10^{-23})=1.426\times10^{22}$ 个晶胞/ cm^3

所以每单位边长上的晶胞个数为 $\sqrt[3]{1.426\times10^{22}}=2.42\times10^{7}$ 晶胞/ cm

所以每个晶胞的边长为每厘米上晶胞数目的倒数,即

$$1/(2.42\times10^{7}\ 晶胞/\text{cm})=4.125\times10^{-8}\text{cm}=4.125\ \text{Å}$$

14.16 参考题 14.14 与题 14.15,计算晶体中 Cs 核与 Cl 核之间的最短距离。已知可认为 Cs^+ 离子位于立方体的中心,Cl^- 离子位于立方体的每个角上。

解答 所求距离是从中心到边长为 4.125Å 的立方体的中心的距离,即

$$(\sqrt{3}/2)\times4.125\ \text{Å}=3.572\ \text{Å}。$$

14.17 哪种电磁射线具有与题 14.15 及题 14.16 中距离相当的波长?

解答 X 射线。

14.18 如果 $c=a\sqrt{8/3}=1.633a$,六方紧密堆积晶格可用图 14.5 表示。在晶胞的每个角上都有一个原子,另一个原子位置可这样确定:如图 14.6(a)所示从左下角开始移动,沿着菱形的对角线移动 1/3 的距离,然后向上移动 $c/2$ 的距离处即是。晶体 Mg 的晶胞正是这种构型,其密度为 1.74 g/cm^3。

(a) 该晶胞的体积是多少?

(b) 晶格常数 a 是多少?

(c) 最邻近的原子之间的间距是多少?

(d) 每个原子周围有多少个最近邻原子?

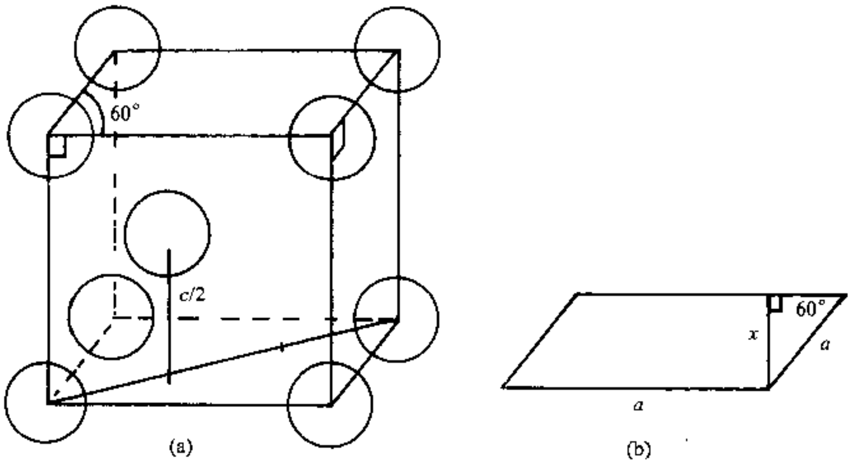


图 14.6

解答　(a) 体积可由密度求得,对每个晶胞

质量=2 原子×(24.3g/6.02×10^{23}原子)=8.07×10^{-23}g

体积=(8.07×10^{-23} g)×[(1.00×10^8 Å)^3/1.74g]=46.4Å^3

(b) 晶胞(图 14.6b)的底面积计算如下:

$\sin60°=x/a$,　$x=a\times\sin60°=0.866a$,　面积$=ax=0.8660a^2$,

体积$=(0.8660a^2)c=(0.8660a^2)(1.633a)=1.414a^3=46.4$Å^3

所以 $a=3.20$Å

(c) 3.20Å。最相邻的原子均位于底部边上。

(d) 12。6 个在同一平面中,3 个在上面,3 个在下面。在图 14.6 中没有画出位于中心原子周围的同一平面里的 6 个原子。

14.19　如图 14.7 所示,NaCl 晶体由立方晶胞组成。KBr 晶体就是这种结构。

(a) 每一个晶胞内分别有多少个 K^+ 和 Br^-?

(b) 假定离子半径具有加和性,则 a 是多少?

(c) 计算完美 KBr 晶体的密度。

(d) r_+/r_- 的最小值是多少时,方能阻止该结构中阴离子之间的接触?

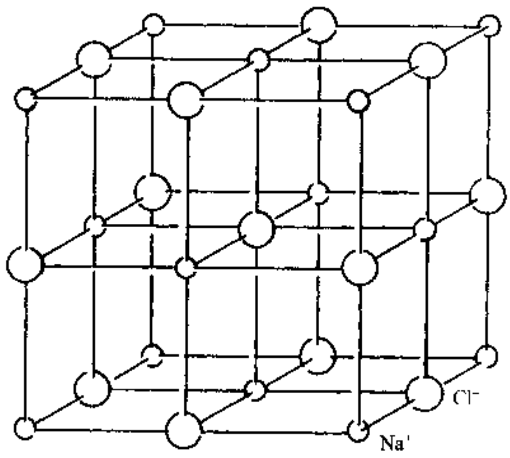


图 14.7

解答　(a)都是 4 个。12 个边中每边有 1/4 个 Br,另外一个 Br 在中心处;8 个角上的,每个角上有 1/8 个 K,加上 6 个面上的,每个面有 1/2 个。

(b) $a=2(r_{K^+}+r_{Br^-})=2\times(1.33+1.95)=6.56$Å (参见表 14.1)

(c) $V=(6.56\times10^{-8}\text{cm})^3=2.82\times10^{-22}\text{cm}^3$

m=4 分子单位×[(39.1+79.1)g/mol](1mol/6.02×10^{23}分子单位)=7.91×10^{-22}g

$d=m/V=7.91\times10^{-22}\text{ g}/2.82\times10^{-22}\text{ cm}^{-3}=2.80\text{ g/cm}^3$。

(d) 边$=a_++a_-$, 斜边$=2a_-=\sqrt{2}(a_++a_-)$

所以两边除以$\sqrt{2}$，得

$\sqrt{2}a_- = a_+ + a \quad (\sqrt{2}-1)a = a_+ \quad a_+/a_- = 0.414$

14.20 (a) 锂金属晶体由体心立方晶胞组成。问在一个晶胞中有多少个锂原子？
(b) 氪原子的晶体的晶胞是个立方体，每个晶胞有 4 个 Kr 原子，该晶胞的边长为 0.559nm，求 Kr 晶体的密度(用 kg/m^3 表示)。

解 (a) 2 个 (1 个在角上，即在 8 个角上每个角有 1/8 个；加上在体心的 1 个原子)。

(b) $m = (4\ 原子)\left(\frac{1\ mol}{6.02\times10^{23}原子}\right)\left(\frac{83.8\times10^{-3}kg}{mol}\right) = 5.57\times10^{-25}\ kg$

$V = (0.559\times10^{-9}m)^3 = 1.75\times10^{-28}\ m^3 \quad d = \frac{m}{V} = \frac{5.57\times10^{-25}\ kg}{1.75\times10^{-28}\ m^3} = 3190\ kg/m^3$

14.21 某一固体结构中，W 原子位于立方晶胞的角上，O 原子在立方晶胞边上，Na 原子在立方晶胞中心处，此化合物代表何种晶型？它的分子式是什么？

解 晶型为简单立方晶型，晶格点是 W 原子占据的地方，而其他原子占据的地方由于化学环境不一样因而不是晶格点。分子包括 1 个 W 原子(在 8 个角上，每个角有 1/8 个)，3 个 O 原子(在 12 个边上，每个边上有 1/4 个)，1 个 Na 原子(在立方晶胞中心处)。因此分子式为 $NaWO_3$。

14.22 (a)1.0 g 理想的 NaCl 立方晶体中的晶胞数有多少？
(b)沿该晶体每一个边的晶胞有多少？

解 (a) $(1.00\ g)\left(\frac{1\ mol}{58.5\ g}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}分子单位}{mol}\right)\left(\frac{1\ 晶胞}{4\ 分子单位}\right) = 2.57\times10^{21}\ 晶胞$

(b) 沿每个边的晶胞数为：$\sqrt[3]{2.57\times10^{21}} = 1.37\times10^7$

14.23 图 14.7 中的 NaCl 晶体可用什么晶胞类型来描述最好？

解 Na^+ 或 Cl^- 均可选作为晶格点。假如选 Cl^- 为晶格点，可以看到该晶体由每个面心上的 Cl 原子及晶胞角上的 Cl 原子组成的最简单的立方排列，因此它属于面心立方晶系。

14.24 (如图 14.7)求出 NaCl 晶胞中的 NaCl 分子单元数。

解 由于它是面心立方体(题 14.23)，因此有：8 个角上有 $8\times(1/8)=1$ 个 Cl^-；在 6 个面上有 $6\times(1/2)=3$ 个 Cl^-；在 12 个边上有 $12\times(1/4)=3$ 个 Na^+；在晶胞的中心处有 1 个 Na^+。总共有 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^-，因此该晶胞包括 4 个 NaCl 分子。

14.25 完成下列操作：(1)准备 15 个球排成三角形，为撞球实验做准备。(2)在第一层球上再放入一排球作为第二层，然后放上第三层(1 个球)，它位于第一层中心处的球的正上方。(3)在金字塔型的斜边上，找出一个正方形。找出由顶点球占据一角的面心立方，同时找出所有形成最小立方体的其他顶点来。一个最密堆积的立方体如何形成具有六方晶系的层状结构？

解 该构型的原子从某一视点看是正方形层状，而从另一视点看是六边形的层状结构。

14.26 把同样的球排成一个矩形或正方形，在第一层球构成的空隙中排上相同的球作为第二层，并加相当数目的相同的球装满第二层构成的空隙中作为第三层。把球逐个拿走直到你能从倾斜的三层结构中找出六边形，解释为什么一个立方晶系能产生最密堆积排列(与题 14.25 比较)。

解 尽管教材上的图例对某些人的理解已经足够了，但最好的方法是动手构建一个模型。从一个方向看是六方晶的结构，如果换一个角度看是立方晶。

14.27 在最密堆积立方(面心立方)结构中有多少个八面体位？

解 1 个。

14.28 MgS 晶体和 CaS 晶体都具有 NaCl 型晶体结构(如图 14.7)。从表 14.1 中的离子半径出发，关于这种类型的阴-阳离子的相互接触，你能得到什么结论？

解 关于阴-阴离子的接触或者阴-阳离子的接触，可从几何尺寸比 0.414[参见题 14.19(d)]来判断：

$$r_{Mg}/r_S = 0.65\ \text{Å}/1.84\ \text{Å} = 0.35 \qquad r_{Ca}/r_S = 0.99\ \text{Å}/1.84\ \text{Å} = 0.54$$

Ca^{2+}与S^{2-}可以相互接触，而Mg^{2+}与S^{2-}则不可能相互接触。在MgS中，如果Mg^{2+}与S^{2-}相接触，那么沿该四边形的对角线上，就没有足够的组成该晶胞面的1/4部分的空间来容纳S^{2-}。

14.29 NaCl晶型的卤化铷晶体的晶胞边长比相应的卤化钾的长0.30 Å，由这些数据求出Rb^+的半径。

解 ☞

$$r_{Rb^+} = r_{K^+} + (1/2)0.30\ \text{Å} = 1.48\ \text{Å}$$

14.30 铁晶体在不同状态下有所不同，在910℃时，α-体心立方晶会向γ-面心立方体不完全转化。假设在转化温度之下，这两种晶型的最相邻原子的距离是相等的，求$\gamma_{铁}$与$\alpha_{铁}$在转化温度下的密度比。

解 ☞ 体心立方：体对角线$=4r(铁)=\sqrt{3}a$，所以$a=(4/\sqrt{3})r(铁)$(参见图14.8)，每个晶胞有2个原子(1个在晶胞中心；1个分布在8个角上，每个角上有1/8)。

面心立方：面对角线$=4r(铁)=\sqrt{2}a'$，所以$a'=2\sqrt{2}r(铁)$，每个晶胞有4个原子(8个角上，每个角上有1/8；6个面上，每个面上有1/2)。

则：

$$密度比=\frac{4/[2\sqrt{2}r(\text{Fe})]^3}{2/[(4/\sqrt{3})r(\text{Fe})]^3}=\frac{4/(2^{9/2})}{2/(4^3/3^{3/2})}=\frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}=1.09$$

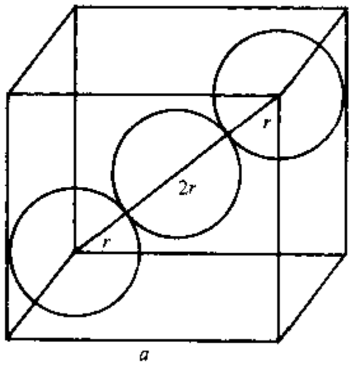


图 14.8

14.31 铜金合金晶体的晶胞是立方晶胞，金原子占据立方体的晶格点(立方晶胞的顶点)，而铜原子占据立方晶胞的每个面的中心，这种合金的实验式是怎样的？

解 ☞ $(1/8)\times 8=1$个金原子/晶胞

$(1/2)\times 6=3$个铜原子/晶胞

所以实验式为　$AuCu_3$

14.32 ZnS与Zn的闪锌矿结构是立方体，其晶胞构成为：位于面心的S离子和位于体心的Zn离子构成一个小立方亚晶胞，8个这样的亚晶胞组成1个正常立方晶胞(见图14.9)。

(a) 每个Zn^{2+}周围有多少个最相邻的离子？

(b) 每个S^{2-}周围有多少个最相邻的离子？

(c) 每个Zn^{2+}和它周围最相邻离子的连线之间的夹角是多大？

(d) 如果最相邻的正-负离子对是相接触的，为避免阴离子间相互接触，r_+/r_-最小不小于多少？

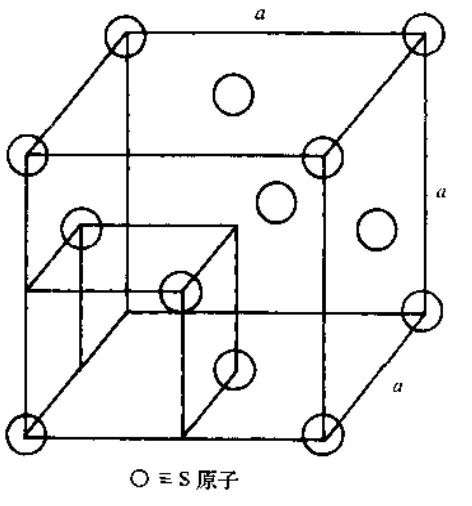


图 14.9

解 ☞ (a) 4

(b) 4　(每个S原子周围有8个小方格，4个被Zn填充，4个是空的)

(c) 四面体角，109°28′

(d) 小立方的体对角线$=2r(\text{S})+2r(\text{Zn})=\sqrt{3}(a/2)$

小立方的面对角线$=2r(\text{S})=\sqrt{2}(a/2)$

$$\frac{a}{2}=\sqrt{2}r(\mathrm{S})=\frac{2}{\sqrt{3}}[r(\mathrm{S})+r(\mathrm{Zn})] \qquad r(\mathrm{S})=\sqrt{\frac{2}{3}}[r(\mathrm{S})+r(\mathrm{Zn})]$$

$$\left(1-\sqrt{\frac{2}{3}}\right)[r(\mathrm{S})]=\sqrt{\frac{2}{3}}[r(\mathrm{Zn})] \quad r(\mathrm{Zn})/r(\mathrm{S})=\frac{1-\sqrt{2/3}}{\sqrt{2/3}}=0.225$$

14.33 为什么 ZnS 不能形成 NaCl 型的晶体(提示:参考题 14.19)?

解 $r_+/r_-=0.402$,这个值太小而不能避免阴离子之间的相互接触。

14.34 AgI 晶体可形成与闪锌矿一样的紧密堆积的立方晶胞构成的晶体。假定 I^- 占据晶格点,问被银离子占据的该四面体位的分数是多少?

解 50% (每个 I^- 离子对应有 2 个四面体位)。

14.35 计算下列各球型物的填充因子,球型物在 (a)体心立方体中,(b)简单立方体中。已知以上两种情况中最相邻的原子都相互接触。

解 (a)每个晶胞有 2 个原子(1 个在晶胞中心;1 个分布在 8 个角上,每个角上有 1/8)。

体对角线$=\sqrt{3}a=4r$ (图 14.8)

晶胞所有原子的体积 $V=2[4\pi/3\times(\sqrt{3}a/4)^3]=0.680a^3$

晶胞的体积$=a^3$

所以填充因子为 $0.680a^3/a^3=0.680$

(b)每个晶胞中有 1 个原子

$r=a/2$ 原子体积:$V=(4\pi/3)\times(a/2)^3=0.524\ a^3$

晶胞的体积$=a^3$

所以填充因子$=0.524\ a^3/a^3=0.524$

14.36 Ti 金属可形成面心立方晶胞晶体结构。通过使这些元素占据宿主晶体的空隙,在间隙中可与 C 或 H 反应。H 占据四面体空隙,而 C 占据八面体空隙。

(a) 预测 Ti 与 C 形成的化合物以及 Ti 与 H 之间形成的化合物的实验式。已知 Ti 晶格可被任何一个"外来"原子 C 或 H 侵占至饱和而形成 Ti 的碳化物或氢化物。

(b) 在四面体空隙中不至于使宿主晶格点相互挤压的"外来原子"与宿主原子的半径之比最大能达到多少?

(c) 八面体空隙最大允许半径比是多少?

(d) 说明为什么 H 占据四面体空隙而 C 占据八面体空隙?

解 (a) 氢化物:每个晶胞里有 4 个原子和 8 个四面体位,四面体位与原子数比为 2 : 1,所以实验式为 TiH_2。

碳化物:每个晶胞中有 4 个四面体位,与原子数之比为 1 : 1,所以实验式为 TiC。

(b) 0.225[参见题 14.32(d)]。

(c) 0.414。

(d) H 原子非常小,能填充四面体位,但 C 原子不能。

14.37 铁原子可形成两种体心立方晶胞晶体:910℃ 以下为 α-Fe,高于 1400℃时为 δ-Fe。在这两种温度之间可形成 γ-面心立方晶。这三种晶体相中,只有 γ-Fe 能溶解少许 C。问:

(a) 体心立方晶胞中的面的中心上的空隙是什么对称?如果外来粒子占用这个空隙,则外来粒子与宿主离子最大可能的半径比是多少?

(b) 在体心立方晶胞中,如果某空隙的坐标为$(0,a/2,a/4)$,它的对称性如何?占据该空隙的外来粒子与宿主离子的最大半径比为多少?

(c) 为什么只有 γ-Fe 才能溶解少许的 C(与题 14.36 所的结果比较)?

解 在体心立方晶胞中,处于中心的原子与处于角上的原子是相接触的,角上的原子相互之间不接触。体对角线长 $\sqrt{3}a=4r$,所以 $a=(4/\sqrt{3})r$。

(a) 两个立方晶胞中心相距为 a,也等于 $2r+2r_h$[如图 14.10(a)],这里 r_h 是空隙"X"的半径,

$$a = 2r + 2r_h = (4/\sqrt{3})r \qquad r + r_h = (2/\sqrt{3})r \qquad r_h/r = (2/\sqrt{3} - 1) = 0.115$$

面对角线($\sqrt{2}a$) 比体心之间的距离要长,因此该空隙形状是一个缩短的八面体,称扭曲八面体。

(b) 已知体心上的两个原子(A 和 B)以及连接两个晶体底面的两个角上原子[图 14.10(b)中 C 和 D]。连接顶部原子的线的中心到连接底部原子的线的中心的距离为 $a/2$;在顶部原子下面的底部原子构成晶胞的一半。空隙"h"位于连线的一半处,这也是由对称性所要求的。所以我们要考虑的直角三角形一个边长为 $a/2$,另一边长为 $a/4$[图 14.10(c)],所以斜边为$\sqrt{\frac{5}{16}}a$。

$$r + r_h = \sqrt{\frac{5}{16}}a = \sqrt{\frac{5}{16}} \times \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right) = \sqrt{\frac{5}{3}}r$$

$$r_h = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right)r$$

$$r_h/r = \sqrt{\frac{5}{3}} - 1 = 0.291$$

(c) C 原子体积较大,不能填充在体心立方的任何空隙中,但可能填充在面心立方结构的八面体空隙中。

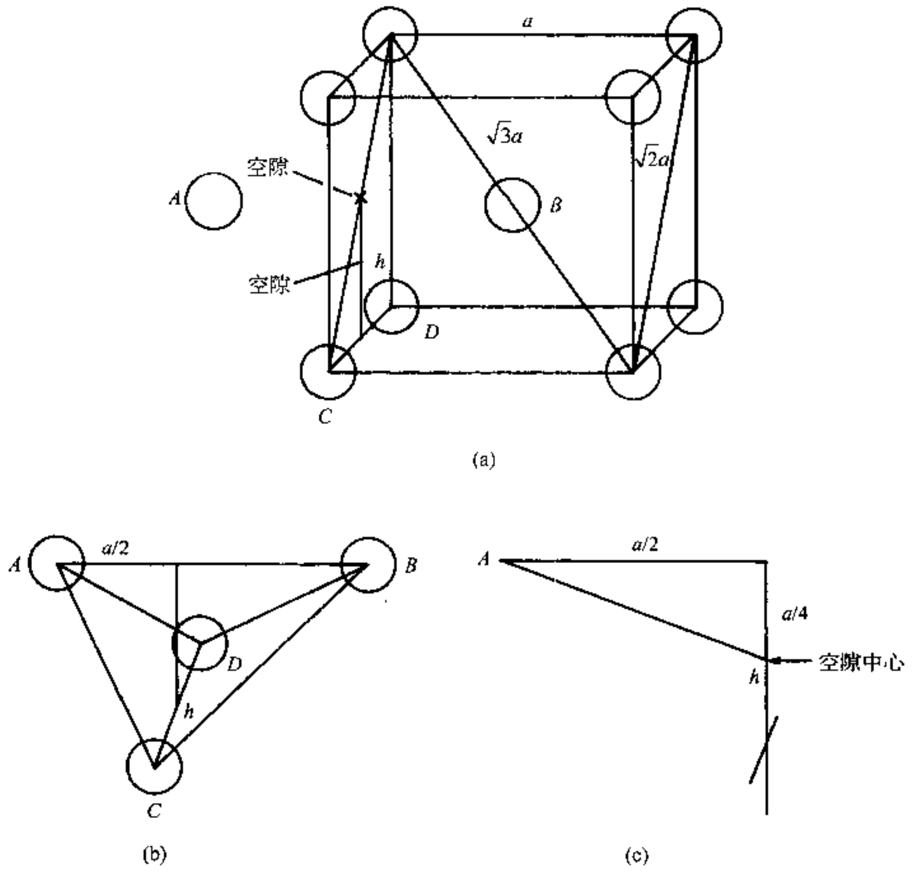


图 14.10

14.38 计算下列每个晶胞中的实验式单元数目:(a) 粗岩盐型晶胞中的 MgO;(b) 闪锌矿结构中的 ZnS;(c)面心立方晶胞中的 Pt。

解 (a) 4 (与 NaCl 一样);(b) 4 ;(c) 4(1 个在角上,3 个在面心上)。

14.39 一种具有 AB_2 实验式的矿物形成紧密堆积晶胞晶体,A 原子占据着晶格点。A 原子与 B 原子的配位数分别为多少? B 原子占据的四面体位的分数为多少?

解 8,4;100%。

14.40 金属互化合物 LiAg 可形成立方晶胞晶体,Li 与 Ag 的配位数均为 8,问该晶胞属于什

么晶系？

解 简单立方晶系（CsCl 结构），如图 14.3。

14.41 在立方体中找出 4 根三重轴，3 根四重轴和 9 个镜面。

解 n 重对称轴是指这样的一条线：某个图形绕此线旋转 360°/n 后产生的图形与原来的图形完全一样，不能区分。立方体的 4 个三重轴是它的 4 个对角线，3 个 4 重轴分别是 3 个过相对两面中心的连线，9 个镜面可以两种方式切开相对着的两面：沿着平行于边的方向（3 种可能）及沿着对角线（6 种可能）。

14.42 预测下列各化合物晶体的阳离子的配位数。

		阴离子半径/Å	阳离子半径/Å
(a)	MgO	0.65	1.40
(b)	MgS	0.65	1.84
(c)	CsCl	1.69	1.81

解

	半径比	配位数
(a)	0.46	6
(b)	0.35	4
(c)	0.934	8

14.43 下表给出了几种碱金属卤化物的金属离子与卤离子距离，解释为什么 LiI 和 NaI 核间距与 LiCl 和 NaCl 的核间距相差这么小？

	距离/nm			距离/nm	
	I^-	Cl^-		I^-	Cl^-
Li^+	0.310	0.249	K^+	0.352	0.314
Na^+	0.317	0.279	Rb^+	0.367	0.329

解 在 LiI 中，I^- 与 I^- 相互接触而使这种更小的距离成为不可能。

14.44 用下面的离子间的距离和 I^- 的半径 2.19 Å，求 F^- 的半径（直接查表而不计算不得分）。

RbI，3.67 Å；RbBr，3.44Å； KBr，3.29 Å；KCl，3.14Å；NaCl，2.79 Å；NaF，2.31 Å。

解 所有涉及到的距离都以 Å 为单位：

		I^-	2.19
RbI	3.67	Rb^+	3.67−2.19=1.48
RbBr	3.44	Br^-	3.44−1.48=1.96
KBr	3.29	K^+	3.29−1.96=1.33
KCl	3.14	Cl^-	3.14−1.33=1.81
NaCl	2.79	Na^+	2.79−1.81=0.98
NaF	2.31	F^-	2.31−0.98=1.33

14.45 某盐 MY 具有 CsCl 型的结构，处在角上的阴离子相互接触而阳离子处于中心，这种结构的 r_+/r_- 是多少？

解 图 14.11(a)中的离子构型可在 14.11(b)中以另一个角度来透视表示。有关重要尺寸在图 14.11(c)中有标注。边长为 $2r_-$ 的立方体面上相对着的顶点之间距离为 $2\sqrt{2}r_-$，相接触的阴离子中心间距为 $2r_-$，因此相对着的阴离子间的距离为 $\sqrt{12}r_-$，也等于 $2r_+ +2r_-$（参看图 14.11b）。所以，

$$\sqrt{12}r_- =2r_- +2r_+$$
$$3.464\ r_- =2r_- +2r_+$$
$$1.464\ r_- =2\ r_+$$
$$r_+/r_- =0.732$$

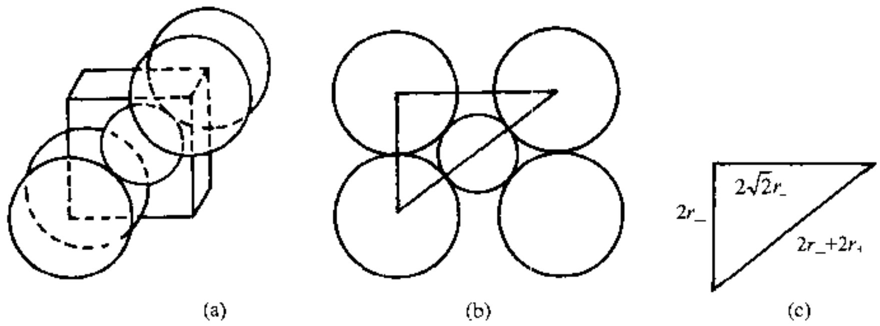


图 14.11

14.46 由下面具有 NaCl 晶型的物质间的核间距来估计 M^+,R^+,Q^- 和 T^- 的离子半径。

盐	阴-阳离子距离/Å	阳离子距离/Å	盐	阴-阳离子距离/Å	阳离子距离/Å
MT	2.40	1.70	RT	2.66	1.88
MQ	1.63	1.15	RQ	2.09	1.48

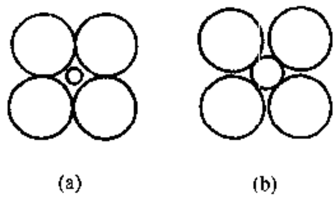


图 14.12
(a)MT (b)MQ,RT 和 RQ

解 Q^- 比 T^- 要稍小。从 MT 与 RT 的核间距的差别可以推出:在 MT 中阳离子与所有的阴离子都不可能接触[见图 14.12(a),它有较小的阳离子,较大的阴离子]。在这种盐中,阴离子是相互接触的,因此阴离子间的距离为 $2r_-$,其他化合物的半径比见图 14.12(b)。$r_{T^-}=1.20$ Å,所以 $r_{R^+}=1.88$ Å -1.20 Å $=0.68$ Å;同理 $r_{Q^-}=1.48-0.68=0.80$ Å;$r_{M^+}=1.15-0.80=0.35$ Å。注意 r_{M^+} 不能由 M^+ 和 T^- 的核间距求得,因为它的阴、阳离子不接触。

14.47 估计下列化合物的晶型。

	阳离子半径/Å	阴离子半径/Å
(a)RbBr	1.48	1.95
(b)MgTe	0.65	2.21
(c)MgO	0.65	1.40
(d)BaO	1.35	1.40

解

半径比	结构
(a)0.759	CsCl 实际上,NaCl
(b)0.29	闪锌矿
(c)0.46	岩盐
(d)0.964	CsCl

14.48 已知 NaCl 相邻离子的核间距为 0.282nm,固体 NaCl 的密度为 2.17×10^3kg/m^3,求 Avogadro 常量。

解 1mol NaCl 的质量为 58.5×10^{-3}kg,

它的体积为 $58.5\times10^{-3}/2.17\times10^3=2.70\times10^{-5}$ m^3,

1 个晶胞有 4 个 NaCl 分子,边长为 0.564nm

所以晶胞体积为 $(0.564\times10^{-9}\text{m})^3=1.79\times10^{-28}$ m^3

因而每 mol 的晶胞数为 2.70×10^{-5} m^3/1.79×10^{-28} m^3 $=1.51\times10^{23}$

由于每晶胞有 4 个 NaCl 分子,所以 $N_A=4\times(1.51\times10^{23})=6.04\times10^{23}$实验式单元/mol。

14.49 Linus Pauling 曾指出:核外等电子数的离子的核间距反比于离子的有效核电荷数,并由此可求出离子的半径。从原有的核电荷数中扣除反映内部电子的屏蔽作用的一个数,即可获得有效核电荷数。如对于 Ne 型结构的 Na^+ 和 F^- 离子,这个数为 4.15e。

在此基础上并以 NaF 的实测核间距 2.31 Å 来求 Na^+ 和 F^- 的半径。

解 令 $r_{Na^+}=X$，则 $r_{F^-}=2.31-x$

$x/(2.31-x)=(9-4.15)e/[(11-4.15)e]=0.708$

$x=0.708\times(2.31-x)=1.64-0.708x$，

所以 $x=0.96$ Å

$2.31-x=1.35$ Å

而普遍认可的 Na^+ 和 F^- 的半径值分别为 0.95Å 和 1.36 Å。

14.50 指出 NaCl 面心立方晶格(图 14.7)中仍有较小的四方晶胞。在一个该四方晶胞中有多少个 NaCl 分子？在图 14.13 中标出一个更小的晶胞，它仅包括一个 NaCl 分子。并计算该简单的更小晶胞的尺寸和角度。

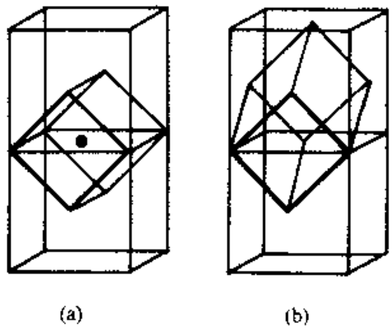


图 14.13

解 在图 14.13(a)中可看出有两个正常的晶胞，图中还画出了一个小晶胞。这是个小的四方晶胞，含有 2 个分子的 NaCl，这个倾斜的晶胞的边长为 $l/\sqrt{2}$，l 是面心立方晶胞的边长，这样该小四方晶胞的体积是面心立方晶胞的一半。在图 14.13(b)中展示的是更小的一个晶胞，只包含一个 NaCl 分子，其晶胞边长仍为 $l/\sqrt{2}$，前面的面上(粗线部分)的两条边之间的夹角为 90°，该晶胞向后延伸了 $l/2$，因此小立方体的体积为 $(l/\sqrt{2})\times(l/\sqrt{2})\times(l/2)=V/4$，$V$ 是立方晶胞的体积。

14.51 Ni 晶体晶胞的边长为 0.352nm。对 Ni 晶体，波长为 0.154nm 的 X 射线衍射发生在 22.2°，25.9°，38.2°方向上。试说明这些数据反映的是面心立方晶胞结构。

解 应用 Bragg 定律：$n\lambda=2d\sin\theta$，并假定衍射都是第一级($n=1$)，我们就可以计算出距离分别为 0.204nm，0.176 nm，0.124 nm。0.176 nm 的距离通常被认为是晶胞边长的一半，即晶胞中心到晶胞一个表面原子层的垂直距离[(见图 14.14(a)]。0.204 nm 的长度是晶胞边长的 $\frac{1}{\sqrt{3}}$，这与晶胞的一个顶点到与之相邻的三个顶点所确定的平面的距离相对应[见图 14.14(c)]。0.124 nm 的这个长度是晶胞边长的 $\frac{\sqrt{2}}{4}$，即晶胞一边到对边的距离的 1/4 [见图 14.14(b)]。此面贯穿两侧的面心原子，包括边上原子的面就是贯穿晶胞中心的面。

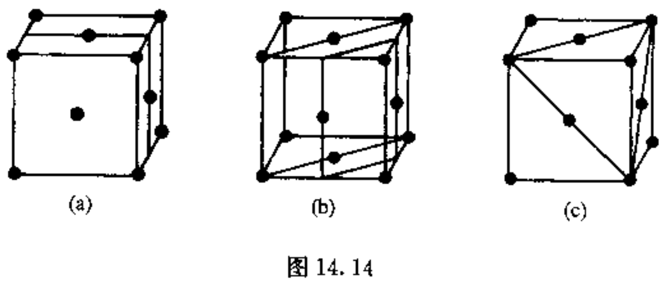


图 14.14

14.2 晶体能量

14.52 石英是二氧化硅的晶体形态之一，其熔点为 1610℃。而二氧化碳固体即干冰在 −79℃就升华。那么，这两种物质的晶体结构有何相似之处呢？

解 它们熔点之间的巨大差异表明了它们的结晶成键类型不同。固体 CO_2 即干冰中的分子间力非常小，干冰实际上是靠二氧化碳分子之间微弱的 van der Waals 力结合在一起的分子晶体，这分

子间力很弱，在很低的升华温度下就可被克服。而石英则是靠共价键结合的，每个硅原子分别和 4 个氧原子相互作用成键，呈四面体状；每个氧原子与两个硅原子作用成键。

14.53 当加热下列物质时，对比它们发生的可见变化：(a)一个装有冰的试管；(b)一块巧克力。(c)哪一种变化属于非晶态固体表现的特性？(d)试找出其他三种常见的非晶态材料。

解 (a)加热试管时，部分冰融化，而其余的则仍保持固态；

(b)巧克力整块的逐渐变软；

(c)巧克力的变化；

(d)例如 玻璃，石蜡，黄油，塑料，糖蜜，橡胶。

14.54 在冰的六方晶系结构中(如图 14.15)，每个氧原子以四面体角度方向和其他四个氧原子配位相互作用，在每两个相邻的氧原子之间有一个氢原子。0℃时，冰的升华焓 ΔH 为 51.0 kJ/mol H_2O。如果冰中 H_2O 分子之间未形成氢键，则可以通过与类似于冰的分子间力为 van der Waals 力的未形成氢键的固体对比，就能估计出冰的升华焓仅仅是 15.5 kJ/mol H_2O。由这些数据，估计一下冰氢键的强度。

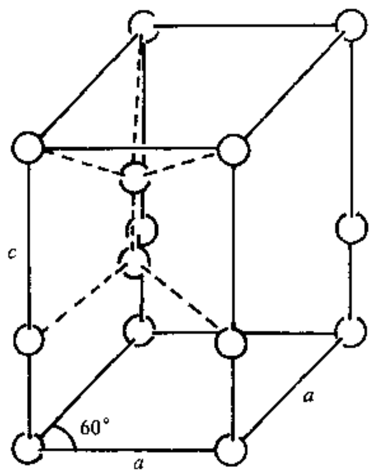


图 14.15

解 比无氢键的某固体的升华焓多出的升华焓部分可能是由于氢键的缘故。

ΔH(额外) = 51.0 − 15.5 = 35.5 kJ/mol H_2O

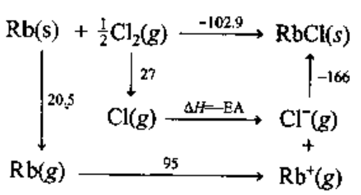
每个 H_2O 与其他 4 个 H_2O 分子通过 O—H—O 键合(图 14.15 所示的是仅发生于每个晶体晶胞的两个内部 H_2O 分子)。每个氢键链为两个 H_2O 分子所共享(每个氢键中包含两个氧原子)。因此，平均来说，每个 H_2O 分子被分成四半，或者两个氢键。

$$\Delta H(\text{氢键}) = \frac{35.5\ \text{kJ/mol H}_2\text{O}}{2\ \text{mol H 键/mol H}_2\text{O}} = 17.8\ \text{kJ/mol 氢键}$$

从图 14.15 可以看出，每个晶胞中有 $8\left(\frac{1}{8}\right)+4\left(\frac{1}{4}\right)+2=4$ 个 H_2O 分子。这与题 14.53 的结果相一致。

14.55 用 Born-Haber 循环和下列数据，计算氯的电子亲和力：
$\Delta H_f(\text{RbCl}) = -102.9$ kcal/mol；IP = 95 kcal/mol；$\Delta H_{sub}(\text{Rb}) = +20.5$ kcal/mol；$D(\text{Cl}_2) = +54$ kcal/mol；$U(\text{RbCl}) = -166$ kcal/mol。

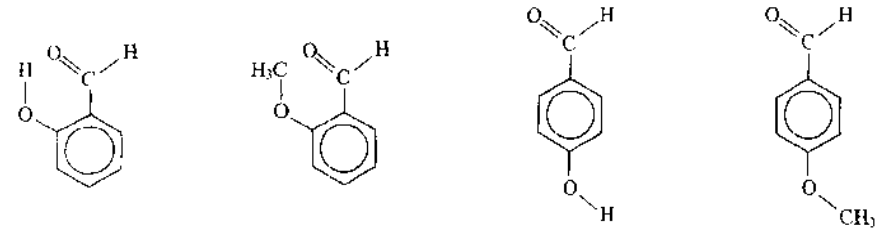
解 所有的数据均以千卡为单位：



$$\Delta H = -\text{EA} = -102.9-(20.5+27+95-166) = -79\ \text{kcal/mol}$$
$$= (-79\ \text{kcal/mol})(4.184\ \text{kJ/kcal}) = -330\ \text{kJ/mol}$$

电子亲和势为正值，表明当电子加到气态氯原子上形成气态氯离子时，释放能量。

14.56 参照图 14.16，如何解释化合物(a)与(b)之间，(c)与(d)之间熔点的不同？并解释这两个不同点之间有何不同？



邻羟基苯甲醛
mp=266℃
(a)

邻甲氧基苯甲醛
mp=309℃
(b)

对羟基苯甲醛
mp=388℃
(c)

对甲氧基苯甲醛
mp=273℃
(d)

图 14.16

解答 化合物(b)、(d)的晶体力主要是 van der Waals 力；而化合物(a)、(c)中均含有极性基团—OH，所以能形成氢键。以化合物(c)为例来说，形成的是分子间氢键，即由一个分子的—OH 和与其相邻的分子上的双键氧形成的；与未形成氢键的化合物(d)比起来，由此产生的分子间的相互吸引导致熔点升高。对于化合物(a)，分子的结构使其内部存在氢键作用，形成的是分子内氢键，即该氢键是由同一分子上的—OH 和双键氧形成的；由于分子间没有强烈的氢键作用，故化合物(a)、(b)之间的熔点相差不大；化合物(a)、(b)之间的熔点差异可能与晶体结构的差异或 van der Waals 力有关，化合物(b)由于分子量大，所以它的 van der Waals 力比(a)的稍高。

14.57 解释为什么 Madelung 常数与晶体中离子电荷无关？

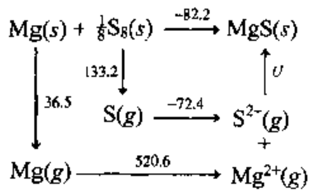
解答 Madelung 常数只取决于晶体的几何排列。虽然晶格能与离子电荷有关，但由于电荷的数值已经清楚地包含在下列关系式：

$$U_1 = -1.75 N_A Z_1 Z_2 e^2 / r_0$$

所以其系数，即 Madelung 常数不受电荷影响。

14.58 用下列已知的能量值(都以 kcal/mol 表示)计算硫化镁(MgS)的晶格能，已知：$\Delta H_f(\text{MgS}) = -82.2$；$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Mg}) = 36.5$；$\text{IP}_1 + \text{IP}_2 = 520.6$；$\Delta H_{\text{原子}} = 133.2$；$\text{EA}_1 + \text{EA}_2 = -72.4$。

解答



所有的已知量均以千卡为单位，因此，晶格能

$$U = (-82.2) - (36.5 + 133.2 - 72.4 + 520.6) = -700.1\ \text{kcal/mol} = -2929\ \text{kJ/mol}$$

14.59 计算碘化铯(CsI)的晶格能，已知碘化铯以氯化铯型晶胞结构结晶，离子间距为 3.95 Å。

因为 CsI 中的离子是两种 Xe 型的离子，所以它的 Born 指数为 12。

解答 参照题 14.62，则

$$U_0 = -\left(\frac{(1)^2(6.02\times10^{23})(1.76)(4.80\times10^{-10})^2}{3.95\times10^{-8}}\right)\left(1-\frac{1}{12}\right) = -5.67\times10^{12}\ \text{erg/mol}$$
$$= -135\ \text{kcal/mol}$$

14.60 计算碘的电子亲和势。已知下列数据(都以 kcal/mol 表示)：

$$U(\text{NaI}) = -165.4,\ \Delta H_f(\text{NaI}) = -64.8,\ \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) = 25.9,$$

$$IP(Na) = 118.4,\ \frac{1}{2}(\Delta H_{sub}(I_2)) + \Delta H_{diss}(I_2) = 25.5$$

解 碘的电子亲和势的负值等于碘化钠的生成焓减去其余各项的焓值。

$$-EA = \Delta H_f - \Delta H_{sub}(Na) - \frac{1}{2}(\Delta H_{sub}(I_2)) + \Delta H_{diss}(I_2) - IP(Na) - U(NaI)$$

$$= -64.8 - 25.9 - 25.5 - 118.4 - (-165.4) = -69.2 \quad EA = 69.2 kcal/mol$$

14.61 计算氯化钠的溶解焓。已知晶格能为-186kcal/mol,阴、阳离子的溶解焓分别为-85 kcal/mol,-97 kcal/mol。

解

$$\Delta H_{soln} = (-97) + (-85) - (-186) = 4\ kcal/mol$$

14.62 计算氨气的质子亲和势,$NH_3(g) + H^+(g) \longrightarrow NH_4^+(g)$,已知下列数据:
NH_4F 以 ZnS(纤锌矿)型结构结晶(Madelung 常数为 1.641);Born 指数为 8,氨离子与氟离子之间的距离为 2.63Å;NH_4F 的生成焓为-112 kcal/mol;氨气的生成焓为-280 kcal/mol。其他所需数据可从表中查取。

解 对于纤锌矿结构,每摩尔 NH_4F 的晶格能 U_0,可由 Born 指数 n' 和 Madelung 常数 A 计算

$$U_0 = -\frac{z_1 z_2 N_A A e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n'}\right)$$

$$= -\frac{(1)(1)(6.023\times10^{23})(1.641)(4.80\times10^{-10}esu)^2}{2.63\times10^{-8}cm}\left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$= -7.58\times10^{12}\ ergs = -7.58\times10^5\ J = -758\ kJ = -181\ kcal$$

NH_3 和 NH_4F 的生成焓之间的差异:

$$\frac{1}{2}N_2(g) + 2H_2(g) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NH_4F(s) \qquad \Delta H_f = -112$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H_f = -280$$

$$NH_3(g) + \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NH_4F(s) \qquad \Delta H_f = +168$$

最后一个反应式中的元素若用它们相应的离子形式代替,就必须从等式中不仅减去氢的电离能和氟的电子亲和势,还要减去 H_2 和 F_2 的离解能,

$$\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H(g) \qquad D = 52.1\ kcal$$

$$H(g) \longrightarrow H^+(g) \qquad (13.527\ eV)(23.06\ kcal/eV) = 311.9\ kcal$$

$$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g) \qquad D = 18.9\ kcal$$

$$F(g) \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -EA = -79.6\ kcal$$

$$NH_3(g) + H^+(g) + F^-(g) \longrightarrow NH_4F(s) \qquad \Delta H = -135\ kcal$$

上式减去 NH_4F 的晶格能等式后,就得到想要的质子亲和势:

$$NH_4^+(g) + F^-(g) \longrightarrow NH_4F(s) \qquad U_0 = -181\ kcal$$

$$NH_3(g) + H^+(g) \longrightarrow NH_4^+(g) \qquad PA = 46\ kcal$$

14.63 在固态氨中,每个氨分子周围有 6 个氨分子与其最相邻。NH_3 在熔点处的升华焓为 30.8 kJ/mol,并估计未形成氢键的 NH_3 升华焓为 14.4 kJ/mol。那么,固态氨中氢键的键能为多少?

解 总的氢键键能为 30.8−14.4=16.4 kJ/mol。但因为每个氨分子周围有六个氨分子与其相邻,且每个氢键有两个分子参与,所以,将总氢键能除以 6/2=3,得 5.5 kJ/mol。

14.64 在一个独立的晶胞中,排列着 14 个 Na^+ 和 13 个 Cl^-,并且 Na^+ 占据顶点,计算以 e^2/r 表示的该晶胞"晶体"的晶格能。

解 所研究的晶胞示意图见图 14.17。首先,我们的任务是确定不同类型的离子间相互作用的数目。例如,彼此相邻相距为 r 的阴-阳离子有 54 个[3 个面中每个面上有 12 个,如图 14.18(a)所示,再加上 18 个与 3 个面相连的]。次级相邻的阳-阳离子对有 36 个[9 个面中每

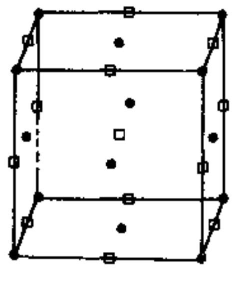


图 14.17

个面上有4个，如图14.18(b)所示]。按这种方式继续下去，将所得数据列于表14.2中(c表示阳离子，a表示阴离子)。

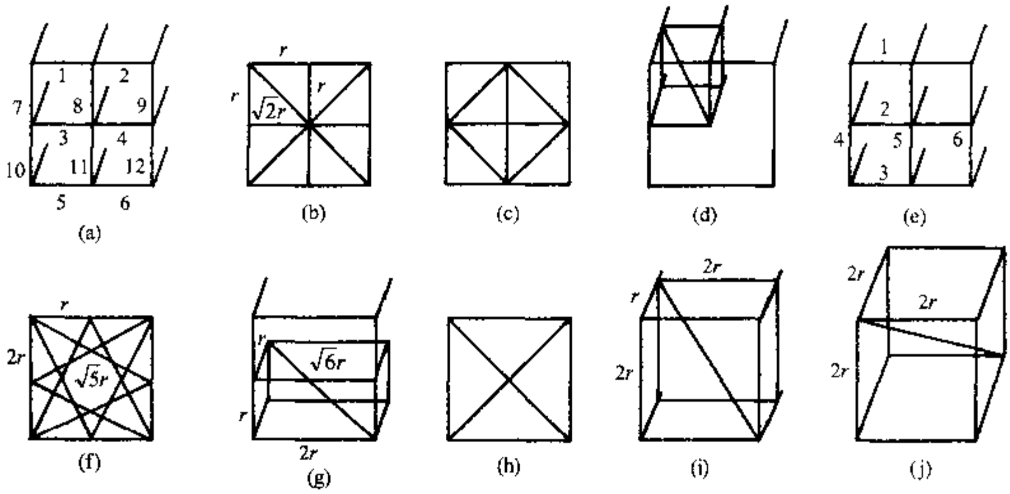


图 14.18

表 14.2

图 14.18	类型	距离	单元数	相互作用 每单元	总量	能量贡献
(a)	c—a	r	{3 平面, 18 其他}	{12, 1}	54	$-54e^2/r$
(b)	c—c	$\sqrt{2}r$	9 平面	4	36	$+36e^2/\sqrt{2}r$
(c)	a—a	$\sqrt{2}r$	9 平面	4	36	$+36e^2/\sqrt{2}r$
(d)	c—a	$\sqrt{3}r$	8 立方	4	32	$-32e^2/\sqrt{3}r$
(e)	{c—c, a—a}	$\sqrt{2}r$	{3 平面, 9 其他}	{6, 1}	27	$+27e^2/2r$
(f)	c—a	$\sqrt{5}r$	9 平面	8	72	$-72e^2/\sqrt{5}r$
(g)	{c—c, a—a}	$\sqrt{6}r$	12 四菱柱	4	48	$+48e^2/\sqrt{6}r$
(h)	c—c	$\sqrt{8}r$	9 平面	2	18	$+18e^2/\sqrt{8}r$
(i)	c—a	$\sqrt{9}r$	6 菱柱	4	24	$-24e^2/3r$
(j)	c—c	$\sqrt{12}r$	1 立方	4	4	$+4e^2/\sqrt{12}r$

这个独立的晶胞的总晶格能为这些能量值的总和。

$$U_0=\left(-54+\frac{36}{\sqrt{2}}+\frac{36}{\sqrt{2}}-\frac{32}{\sqrt{3}}+\frac{27}{2}-\frac{72}{\sqrt{5}}+\frac{48}{\sqrt{6}}+\frac{18}{\sqrt{8}}-\frac{24}{3}+\frac{4}{\sqrt{12}}\right)\frac{e^2}{r}$$

$$=(-54+25.46+25.46-18.48+13.5-32.20+19.60+6.36-8+1.15)e^2/r=-21.15e^2/r$$

14.3 液体

14.65 一种密度为850 kg/m³，表面张力为0.055 N/m的液体，在一个内径为1.4 mm的毛细玻璃管中将爬升多高？

解答 $\gamma=\frac{1}{2}rhdg \quad h=\frac{2\gamma}{rdg}=\frac{2(0.055\ \text{kg/s}^2)}{(0.70\times10^{-3}\ \text{m})(850\ \text{kg/m}^3)(9.80\ \text{m/s}^2)}=0.019\ \text{m}=19\ \text{mm}$

14.66 (a)一种纯物质的冰点和它的三相点有何区别？

(b)对于大多数纯物质来说，三相点和冰点哪一个高？

解答 (a)三相点是固态、液态、气态三相彼此达平衡时的点，没有其他别的物质存在；而冰点是指在一个大气压下固态、液态达平衡的点(必须有别的物质存在来获得一个大气压)。

(b)对于大多数纯物质来说，冰点更高一些，这使在相图中液固平衡线有一个正的斜率。

14.67 参照图14.19，如果在恒定的一个大气压下加热 CCl_4，从 D 点开始直到达 E 点，会发

生什么相变?

解 ☞　熔化。

14.68　参照图 14.19,为了确定 E 点,需要规定几个自由度(即独立变化的变量)?

解 ☞　两个:温度和压力。

14.69　参照图 14.19,哪一点是 CCl_4 的三相点?

解 ☞　C 点。

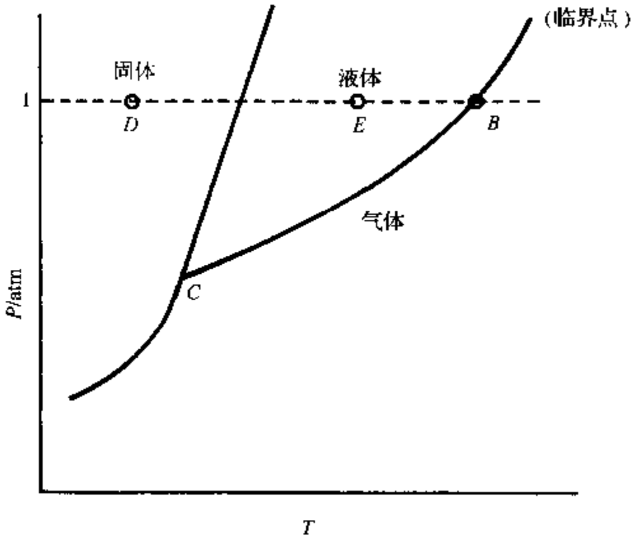


图 14.19　CCl_4 的相图

14.70　盛满 100℃水的容器,一个是封闭的,另一个是开口的,其他条件均相同,问哪一个会更快地冷却到室温? 试解释原因。

解 ☞　开口的冷却的快。因为它可以蒸发,蒸发使温度下降,因为能量最高的那些分子由于蒸发失去了,而且它们推动空气需消耗能量。

14.71　在轨道上飞行的宇宙飞船中,宇航员溅出了的几滴饮料,每个液滴的几何形状最可能是什么样子的? 试解释之。

解 ☞　球形。因为表面张力的存在总是有使表面积达到最小的趋势,而球的单位体积对应表面积最小,所以为球形。

14.72　在 0℃,H_2O 的熔解焓为 1.435 kcal/mol,计算下列过程在 0℃时的熵变 ΔS。

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$$

解 ☞　因为　$\Delta G=0, \Delta S=\frac{\Delta H}{T}=\frac{-1435\ \text{cal/mol}}{273\ \text{K}}=-5.26\ \text{cal/mol}\cdot\text{K}$

14.73　自动恒温器中的液体,在恒温下通过缓慢拉动活塞使其蒸发,蒸气与液体始终处于平衡。在此过程中从容器中吸收的热量与该液体的哪些热力学性质相等? 试写出计算这个定温定压过程的吉布斯函数变化的表达式。

解 ☞　定压下吸热且无非体积功,因此吸收的热量等于蒸发焓。因为蒸气和液体达平衡,故 $\Delta G=0$

14.74　当从接近过冷的液体中移走热量时,液体温度会降到冰点以下,然后突然上升。使温度突然上升的热源是什么?

解 ☞　熔解焓。

14.75　解释:一非常干净的两端开口的毛细管,当把它的一端插入水中时,水将充满毛细管。

解 ☞　表面张力推动水进入毛细管中。对于一个非常干净的毛细管来说,表面张力足够大,能够

克服水的重力。

14.76 通过落滴法测表面张力。已知密度为 0.797g/mL 的 5 滴液体重 0.220 g。计算液体的表面张力。

解 平均每滴的质量为 0.220 g/5=0.0440 g,它的体积为

$$0.0440\text{g}/(0.797\text{g/mL}) = 0.05520\ \text{mL}。$$

假定为球形,液滴的直径可由公式 $V=\frac{4}{3}\pi r^3$ 确定。

$$r=\sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}=\sqrt[3]{\frac{3(0.0552\ \text{cm}^3)}{4(3.14)}}=0.236\ \text{cm}$$

$$\gamma=\frac{mg}{2\pi r}=\frac{(0.0440\ \text{g})(980\ \text{cm/s}^2)}{2(3.14)(0.236\ \text{cm})}=29.1\ \text{dyne}^{1)}/\text{cm}=0.0291\ \text{N/m}$$

14.77 液体水银的表面张力为 0.490 N/m,密度为 13.6×10^3 kg/m³。当将一内径为 0.40 mm毛细管置于一盆水银中时,水银液面将下降多少?

解 $\gamma=\frac{1}{2}rhdg$

$$h=\frac{2\gamma}{rdg}=\frac{2(0.490\ \text{kg/s}^2)}{(0.40\times10^{-3}\ \text{m})(13.6\times10^3\ \text{kg/m}^3)(9.80\ \text{m/s})^2}=0.0183\ \text{m}=18.3\ \text{mm}$$

该等式既适应于在毛细管中液面下降的水银,也适应于毛细管中液面上升的液体。

14.78 某种液体,其黏度为 1.00×10^4 P[1],密度为 3.2 g/mL。问:一个半径为 2.5 mm 的铂球在此液体中下落 1.0 cm 需多长时间?铂的密度为 21.4 g/cm³。

解 铂球的质量和它排开液体的质量分别由它们各自的密度和球的体积确定。

球的体积为

$$V=\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{4}{3}(3.14)(0.25\ \text{cm})^3=0.0654\ \text{cm}^3$$

$$m(\text{Pt})=(0.0654\ \text{cm}^3)(21.4\ \text{g/cm}^3)=1.40\ \text{g}\qquad m(\text{液})=(0.0654\ \text{cm}^3)(3.2\ \text{g/cm}^3)=0.21\ \text{g}$$

$$v=\frac{(m-m_0)g}{6\pi r\eta}=\frac{(1.40\ \text{g}-0.21\ \text{g})(980\ \text{cm/s}^2)}{6(3.14)(0.25\ \text{cm})(1.00\times10^4\ \text{泊})}=2.47\times10^{-2}\ \text{cm/s}$$

$$t=\frac{d}{v}=\frac{1.00\ \text{cm}}{2.47\times10^{-2}\ \text{cm/s}}=40.5\ \text{s}$$

14.79 (a)如图 14.20,水的相图中,哪条线代表水的固-气平衡线?

(b)当对一个样品恒压下加热,从 E 点到 F 点会发生什么相变?

(c)在什么温度下,$\overline{BC}$线与 1atm 线相交?

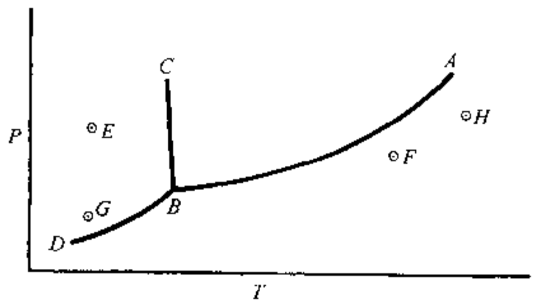


图 14.20

解 (a)$\overline{DB}$线代表固-气平衡线。

(b)当样品在 E 点加热时,样品先熔化后蒸发直到达到 F 点代表的温度。

(c)冰点是$\overline{BC}$线与 1atm 线相交点所代表的温度。

14.80 已知冰的密度比水的小,试解释水的相图(如图 14.20)中固液平衡线的斜率与 Le Châtelier 原理相一致?

解

$$H_2O(l)\rightleftharpoons H_2O(s)$$

随着恒温下压力的增加,平衡将向高密度相(此处为液相)移动。因此,随着恒温下压力的增加,在相图中直线移动,当过固液平衡线时引起固相溶解。所以图中该斜率是正确的。

14.81 物质 X 的三相点在 18℃,0.5atm 处;它的正常熔点是 20℃;它的正常沸点是 300℃。请画出 X 的相图。

---

1) 非法定单位,已禁用。 —译者注

解答　见图 14.21。

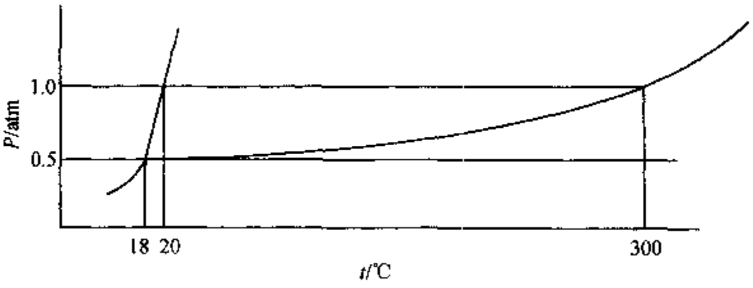


图 14.21　(未按刻度绘制)

14.82　利用 Clausius-Clapeyron 公式计算 24 torr 压力下水的沸点，已知沸点范围内 ΔH_{vap} 的平均值为 10.12kcal/mol。

解答　水的正常沸点是 100℃，对应的 $P_{vap}=1.00$atm，应用 Clausius-Clapeyron 公式计算 24torr 压力时对应的水的沸点：

在 100℃(373 K)时：$P_{vap}=760$ torr　　在温度 T 时：　$P_{vap}=24$ torr

$$\log\frac{760}{24}=\frac{10.12\times10^3}{(2.30)(1.99)}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{373}\right)\qquad T=298\ \text{K}=25℃$$

为使水在 25℃沸腾，可将水放入在密闭的容器，容器内的空气用泵抽空以使气相压力为 24torr。如果要使在此温度时所有水沸腾(变为气体)，则需连续用泵抽空以使气压维持在 24 torr。

14.83　在 20℃与 80℃范围内，苯的蒸发焓为 7800 cal/mol。在 26 ℃，苯的蒸气压为 100torr。求 60 ℃时的蒸气压。

解答　$\log\frac{100\ \text{torr}}{P_{60°}}=\frac{7800\ \text{cal/mol}}{(2.30)(1.99\ \text{cal/mol}\cdot\text{K})}\left(\frac{1}{333\ \text{K}}-\frac{1}{299\ \text{K}}\right)=-0.58\qquad P_{60°}=380$ torr

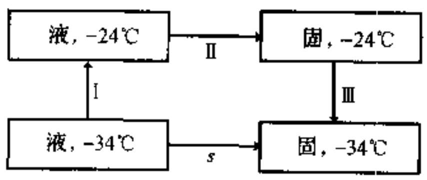
14.84　51℃乙酸乙酯的蒸气压为 300torr，蒸发焓为 9.0 kcal/mol。求它的正常沸点。

解答　$\log\frac{P_2}{P_1}=\frac{\Delta H^\ominus}{2.30R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\qquad \log\frac{760}{300}=\left(\frac{9.0\times10^3}{(2.30)(1.987)}\right)\left(\frac{1}{324}-\frac{1}{T_2}\right)$

$\frac{1}{324}-\frac{1}{T_2}=2.05\times10^{-4}\qquad T_2=350K$(2 个有效数字)

14.85　应用数据：$\Delta H_{fus}^{-24℃}=4.16$ cal/g 和 $C_p(s)=C_p(l)=0.20$cal/g·℃，求 1.00g −34℃的过冷 $CCl_4(l)$在此温度下凝固为固体的熵变和自由能变化量。

解答



图中以"s"表示−34 ℃ 的该凝固过程，由于是状态函数，可设计过程Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ的和来实现该过程，因此该过程的焓变和熵变也分别等于过程Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ的焓变和熵变之和。

$$\Delta H_1=C_p\Delta t=(0.20\ \text{cal/g}\cdot℃)(1.00\ \text{g})(+10℃)=2.0\ \text{cal}$$
$$\Delta H_2=(-4.16\ \text{cal/g})(1.00\ \text{g})=-4.16\ \text{cal}$$
$$\Delta H_3=C_p\Delta t=(0.20\ \text{cal/g}\cdot℃)(1.00\ \text{g})(-10℃)=-2.0\ \text{cal}$$
$$\Delta H_8=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3=-4.16\ \text{cal}$$

$\Delta S_1=2.30\,C_p\log\frac{T_2}{T_1}\qquad 2.30(0.20\ \text{cal/g}\cdot\text{K})(1.0\ \text{g})\log\frac{249}{239}=0.0082\ \text{cal/K}$

$\Delta S_2=\frac{\Delta H}{T}=\frac{-4.16\ \text{cal}}{249\ \text{K}}=-0.0167\ \text{cal/K}\qquad \Delta S_3=-\Delta S_1=-0.0082\ \text{cal/K}$

$\Delta S_s=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=-0.0167\ \text{cal/K}\qquad \Delta G=\Delta H-T\Delta S=(-4.16)-(239)(-0.0167)$
$=-0.17\ \text{cal}$

14.86 应用下列数据画出 1.0g CCl_4 在−40℃和 100℃的热曲线：$\Delta H_{fus}=4.16$ cal/g，$\Delta H_{vap}=46.4$ cal/g，fp=−24℃，正常 bp=76.8 ℃，$CCl_4(l)$ 和 $CCl_4(s)$ $C_p=0.20$ cal/g·℃，$CCl_4(g)$的 $C_p=0.13$ cal/g·℃。

解 如图 14.22 中，线 A 段，C 段，E 段与 CCl_4 的比热容有关。B 段是熔化过程，与 ΔH_{fus} 有关。D 段是蒸发过程，与 ΔH_{vap} 有关。每个过程能量的变化标在相应线段下面。水平轴上标着每个转折点对应的总能量值。

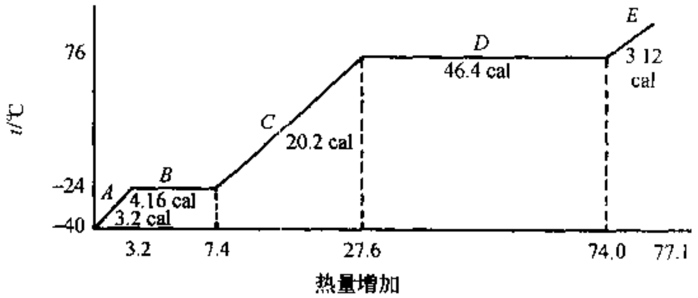


图 14.22 (未按刻度绘制)

14.87 乙醇的液体密度和气体密度列表如下。画图求乙醇的临界温度。

温度/℃	密度/(g/mL) 蒸气	液体	温度/℃	密度/(g/mL) 蒸气	液体
100	0.004	0.716	220	0.085	0.496
150	0.019	0.649	240	0.172	0.383
200	0.051	0.557			

解 由图 14.23 知，临界温度约为 245℃。

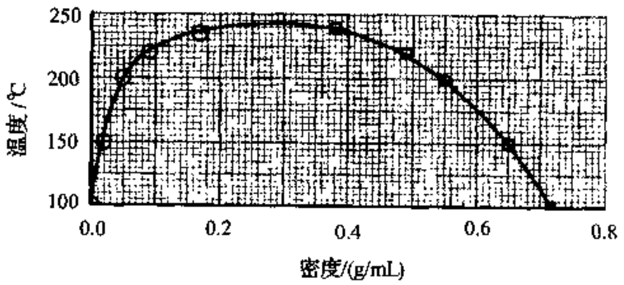


图 14.23

14.88 $H^+ + OH^- = H_2O$，此反应的反应焓几乎与温度无关。求 100℃纯水的 pH 值。

解 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = (-13\ 600\ \text{cal}) - (373\ \text{K})(19.23\ \text{cal/mol}\cdot\text{K}) = -20\ 770\ \text{cal/mol}$

假定 100℃的熵变与 25℃的熵变相同。由表 18.5 与表 18.6 查 $S^\ominus$ 值，$\Delta S^\ominus$ 的计算如下：

$$\Delta S^\ominus = 16.73 - (-2.5) = 19.23\ \text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$-\Delta G^\ominus = (2.30\,RT)(\log K) \qquad \log K = \frac{-\Delta G^\ominus}{2.30\,RT} = \frac{20\ 770\ \text{cal/mol}}{(2.30)(1.987\ \text{cal/mol}\cdot\text{K})(373\ \text{K})} = +12.2$$

$$K = 1.5\times10^{12} \quad K_w = 1/K = 6.7\times10^{-13} \qquad [H_3O^+] = \sqrt{K_w} = 8.1\times10^{-7} \qquad pH = 6.1$$

14.89 过冷水自发凝固，它的温度升至 0 ℃。求此自发过程的 ΔH。

$$H_2O(l)(-10℃) \longrightarrow H_2O(s)(0℃)$$

解 $\Delta H=0$. 此体系没有能量转移，凝固过程释放的能量使该体系温度升为 0℃。

14.90 用积分方法推导压力一定时熵随温度变化的表达式：

$$\Delta S = 2.30C_p \cdot \log(T_2/T_1)$$

此推导过程中，对 C_p 有何规定？

解 $\int dS = \int \frac{dH}{T} = \int_1^2 \frac{C_p dT}{T}$

涉及温度范围内假设 C_p 不变。

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \quad 和 \quad \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) = (2.30\ C_p)\log(T_2/T_1)$$

第15章 氧化和还原

15.1 氧化数、氧化剂与还原剂

15.1 给出下列各式中硫的氧化数：

(a)S^{2-}；(b)H_2SO_4；(c)$S_2O_3^{2-}$；(d)CS_2；(e)S_2；(f)$Na_2S_4O_6$；(g)S_2Cl_2。

解析 (a) S的氧化数等于该单原子离子的电荷数，为-2

(b) 在H_2SO_4分子中总的氧化数为0，其两个氢都为$+1$价，四个氧都为-2价，设S为x价，则$2(+1)+x+4(-2)=0$ $x=+6$ 所以S的氧化数为$+6$价。

(c) 在$S_2O_3^{2-}$中，总的氧化数为-2，其中3个氧都为-2价，设两个S每个S为x价，则$2x+3(-2)=-2$ $x=+2$所以S的化合价为$+2$。

(d) 从上述规则可以看出，该分子的净电荷数为0，由于硫与氧同族，而且CS_2与CO_2类似，所以硫的氧化数通常为-2。

(e) 任何单质中，元素的氧化数为0。

(f) 化合物中碱金属与碱土金属的氧化数一般分别为$+1$、$+2$，硫的氧化数可以通过下列计算得到：2个Na的氧化数均为$+1$，4个S的氧化数设均为x价，6个氧的氧化数均为-2，即

$$2(+1)+4x+6(-2)=0 \quad x=2.5$$

(g) 卤素与另一元素（这一元素不包括氧和其他卤素）形成的化合物中，卤素的化合物为-1。所以Cl为-1价，$2x+2(-1)=0$ $x=+1$ 所以S一定为$+1$价。

15.2 在$H_2AsO_4^-$中，(a)H；(b)O；(c)As的氧化数分别为多少？

解析 (a)$+1$ (b)-2 (c)$+5$

15.3 给出下列划线元素的氧化数

(a)$\underline{P}_2O_7^{4-}$；(b)$\underline{C}_3O_2$；(c)$\underline{Mn}O_4^-$；(d)$\underline{Mn}O_4^{2-}$ (e)$\underline{V}O_2^+$；(f)$\underline{U}O_2^{2+}$；(g)$\underline{Cl}O_3^-$

解析 设划线元素的氧化数分别为x，则

(a)$2x+7(-2)=-4$ $x=+5$ (b)$3x+2(-2)=0$ $x=+\frac{4}{3}$

(c)$x+4(-2)=-1$ $x=+7$ (d)$x+4(-2)=-2$ $x=+6$

(e)$x+2(-2)=+1$ $x=+5$ (f)$+6$ (g)$+5$

15.4 下列各式中H元素的氧化数分别是多少？

(a)HCl；(b)H^+；(c)NaH；(d)H_2；(e)$LiAlH_4$

解析 除了与ⅠA，ⅡA，ⅢA族金属元素结合形成化合物外，氢元素的氧化数一般为$+1$价，另外H_2中H的氧化数为0。 (a)$+1$ (b)$+1$ (c)-1 (d)0 (e)-1

15.5 以下化合物哪个是HNO_3的酸酐？(a)N_2O；(b)NO；(c)NO_2；(d)N_2O_4；(e)N_2O_5。

解析 $N_2O_5+H_2O \longrightarrow 2HNO_3$

N_2O_5是HNO_3的酸酐。最简单的方法是查看N的氧化数，HNO_3与N_2O_5中N都是$+5$价。

15.6 计算下列划线元素的氧化数？ (a)$\underline{S}O_3^{2-}$；(b)$H_2\underline{C}O$；(c)$Na_2\underline{Cr}_2O_7$；(d)$\underline{O}_3$。

解析 (a)$+4$ (b)0 (c)$+6$ (d)0

15.7 (a)$LiAlH_4$中的H的氧化数是多少？

(b)写出H处于上述价态时与H_2O反应的方程。

解析 (a)-1 (b)$H^-+H_2O \longrightarrow H_2+OH^-$

15.8 下列各式中N的氧化态是多少？ (a)NH_3；(b)HN_3；(c)N_2H_4；(d)NO_2；(e)N_2O_4；(f)NO_2^-；(g)NH_2OH；(h)NO；(i)HNO_3；(j)N_2O；(k)HCN。

解析 (a) -3（H为$+1$价）；(b)$-1/3$（氧化态不一定是整数）；(c)-2；(d)$+4$；(e)$+4$；(f)$+3$，

[$x+2(-2)=-1$,即离子的电荷数];(g)-1;(h)$+2$;(i)$+5$;(j)$+1$;(k)-3[在 CN 中和 HCN 中,C 为$+2$价(此值并不很准确),与 CO 中的 C 相似]。

15.9 下列哪个属于氧化还原反应?(a)汽油的燃烧;(b)水的蒸发;(c)人的呼吸作用;(d)矿物中提取金属;(e)空气中的 N_2 和 O_2 由于闪电而生成氮氧化合物;(f)O_2 经雷闪放电变成 O_3;(g)H_2SO_4 与 NaOH 反应。

解 (a),(c),(d),(e) [(b)是物理变化,(f)是元素从一种形式变成另一形式;(g)是酸碱反应]。

15.10 在用餐巾擦盘子的过程中,哪一个被认为是湿剂?哪一个被认为是干剂?干剂和湿剂分别发生了什么变化?在氧化还原反应中,氧化剂和还原剂分别发生什么变化?

解 湿剂是盘子,干剂是毛巾(在擦的过程中,由于水分的进入,干剂变湿了)。在氧化还原反应中,氧化剂被还原了;还原剂被氧化了(电子的转移有点类似擦盘子过程中水分的转移)。

15.11 确定 Cl 元素的氧化态:(a)ClO^-;(b) ClO_2^-;(c)ClO_3^-;(d)ClO_4^-;(e)给这些离子命名

解

		氧化态	(e)命名
(a)	ClO^-	$+1$	次氯酸根离子
(b)	ClO_2^-	$+3$	亚氯酸根离子
(c)	ClO_3^-	$+5$	氯酸根离子
(d)	ClO_4^-	$+7$	高氯酸根离子

15.12 确定以下指定元素的氧化数 (a)HN_3 中的 N; (b)KO_2 中的 O; (c)画出这两种化合物的电子点式结构图。

解 (a)$-\frac{1}{3}$ (b)$-\frac{1}{2}$ (c)H:N̤:N::N: K^+ :Ö:Ö:

15.13 如果这些化合物中氢的氧化态为$+1$,氧的氧化态为-2,氟的氧化数为-1,确定其他元素的氧化数。

(a)PH_3;(b)H_2S;(c)CrF_3;(d)H_2SO_4;(e)H_2SO_3;(f)Al_2O_3。

解 (a)3H 表示氧化数为$+3$(三个氢均为$+1$价),则 P 的氧化数必须为-3,因为在一个化合物中所有原子的氧化数代数和为 0。 (b) 2H 的氧化数是$+2$,则 S 的氧化数为-2。 (c)3F 的氧化数为-3,则 Cr 的氧化数是$+3$。 (d)二个氢的氧化数为$+2$,4O 为-8,总量为-6,则 S 的氧化数为$+6$。硫酸根离子带两个负电荷,因为两个 H 原子的氧化数是$+2$。 (e)两个氢的氧化数为$+2$,三个氧为-6,总共为-4,则硫的氧化数为$+4$。亚硫酸根 SO_3^{2-} 离子带两个负电荷,因为 2H 的氧化数为$+2$。 (f)三个氧的氧化数为-6,则 2Al 的氧化数为$+6$,则 Al 的氧化数为 $1/2(+6)=+3$

15.14 判断划线元素的氧化数 (a)$K_4\underline{P}_2O_7$;(b)$Na\underline{Au}Cl_4$;(c)$Rb_4Na[H\underline{V}_{10}O_{28}]$;(d)$\underline{I}Cl$;(e)$Ba_2\underline{Xe}O_6$;(f)$\underline{O}F_2$;(g)$Ca(\underline{Cl}O_2)_2$。

解 (a)$+5$;(b)$+3$;(c)$+5$;(d)$+1$;(e)$+8$;(f)$+2$;(g)$+3$。

15.15 $Ba(ClO_3)_2$ 中 Cl 的氧化数是多少?

解 ClO_3^- 离子中的 Cl 为$+5$价。

15.16 在氮化合物中氮元素的最高和最低的氧化数是多少?

解 $+5$(等于族数)和-3(等于族数减去 8)

15.17 写出划线元素的氧化数:(a)$\underline{Mn}O_4^-$;(b)$\underline{S}O_2$;(c)$\underline{Se}O_3^{2-}$;(d)$K_2\underline{S}$。

解 (a)$+7$;(b)$+4$;(c)$+4$;(d) -2。

15.18 确定下列元素在它们所有可能的化合物中的最大氧化数:(a)Ti;(b)Zn;(c)C;(d)Cl。

解 (a)$+4$;(b)$+2$;(c)$+4$;(d)$+7$。

15.19 从氧化数考虑,预测由下列每组元素可能形成的化合物的分子式。(a)Cs 和 I;

(b)S 和 F。

解 (a)CsI;(b)SF_6(硫的最高氧化数为+6;氟的最低价为−1,因此化合物为 SF_6,其他可能为 SF_4 和 SF_2)。

15.20 写出硫元素四种最常见的氧化数。

解 −6,+4,0,−2。

15.21 下列划线元素的氧化数是多少? (a)$\underline{Cr_2}O_7^{2-}$;(b)$Na_2\underline{S_2}$;

解 (a) +6;(b)−1(在 S_2^{2-} 离子中)。

15.22 预测下列元素的最高、最低可能的氧化数? (a)Ta;(b)Te;(c)Tc;(d)Ti;(e)Tl。

解 最高的氧化数等于其族数。金属最低的氧化数为0,非金属的最低氧化数为其族数减去8。(a)+5,0;(b)+6,−2;(c)+7,0;(d)+4,0;(e)+3,0。

15.23 下列哪个反应是歧化反应? 确定反应是否是歧化反应的标准是什么?

(a)$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \longrightarrow Ag^+ + 2NH_2^+$ (b)$Cl_2 + 2OH \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$

(c)$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$ (d)$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$

(e)$Cu_2O + 2H^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+} + H_2O$ (f)$CuS + O_2 \longrightarrow Cu + SO_2$

(g)$2HCuCl_2 \xrightarrow[\text{用 } H_2O \text{ 稀释}]{} Cu + Cu^{2+} + 4Cl^- + 2H^+$

解 方程式(b),(e),(g)是歧化反应,因为在每个反应中氧化剂和还原剂是同一反应物。

15.24 在下述反应中,试确定哪种物质被氧化,哪种物质被还原,哪种是氧化剂,哪种是还原剂?

$$Fe^{2+} + 2H^{-} + NO_3^- \longrightarrow Fe^{3+} + NO_2 + H_2O$$

解 Fe^{2+} 被硝酸根氧化成 Fe^{3+},NO_3^- 就是氧化剂;硝酸根中的 N(Ⅴ)被还原为 NO_2 中的 N(Ⅳ),还原剂是 Fe^{2+}。

15.25 判断划线元素的氧化数

(a)$H_2\underline{S}O_4$;(b)$\underline{V}(\underline{Br}O_2)_2$;(c)$K\underline{Cl}O_3$;(d)$\underline{Br}O_3^-$。

解 (a)6;(b)$V^{Ⅱ}$,$Br^{Ⅲ}$(从 BrO_2^- 推断);(c)5;(d)5。

15.26 给下列各组中化合物命名:(a)$FeCl_2$,$FeCl_3$;(b)VCl_2,VCl_3,VCl_4;(c)UCl_3;(d)Cu_2O,CuO;(e)HNO_3,HNO_3。

解 (a)氯化亚铁,氯化铁;(b)二氯化钒,三氯化钒,四氯化钒;(c)三氯化铀;(d)氧化亚铜,氧化铜;(e)亚硝酸,硝酸。

15.27 写出硫离子,亚硫酸根离子,硫代硫酸根离子的化学式(硫代硫酸根就是硫酸根中的一个氧原子被硫取代)。比较在这些化合物中硫的氧化数,通过这个练习来区别氧化数和电荷数的定义。硫的氧化数和这些离子的电荷数是否有直接的联系?

解 化学式分别为 S^{2-},SO_3^{2-},SO_4^{2-},$S_2O_3^{2-}$,硫的氧化数分别为−2,+4,+6,+2。因为每种离子的电荷数为2−,显然电荷数和氧化数是不同的。电荷数是离子中所有元素的氧化数之和,它是把离子作为一个整体;氧化数是指单个元素的。单个原子的氧化数和整个离子的电荷数之间没有直接联系。

15.28 VO_2^+ 和 VO^{2+} 都是"钒酸根"离子,(a)确定每个离子中钒元素的氧化数。(b)下面的命名分别和哪个离子相对应? 氧化钒(Ⅳ),二氧化钒(Ⅴ)。

解 (a)和(b):VO_2^+ 中的钒为Ⅴ价,VO_2^+ 被命名为二氧化钒离子;VO^{2+} 被命名为氧化钒离子,其中的钒为Ⅳ价。

15.29 过氧化氢 H_2O_2,既可作为氧化剂,又可作为还原剂,解释之,并写出一个方程式来证明 H_2O_2 的歧化性。

解 H_2O_2 中的氧处于中间状态,根据使用的试剂不同,它既可被氧化又可被还原。下列方程 $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$ 可以说明 H_2O_2 的歧化性。

15.30 下列物质哪些是 (a)良好的氧化剂;(b)良好的还原剂;(c)都不是。

MnO_4^-,I^-,Cl^-,Ce^{4+},$Cr_2O_7^{2-}$,Na,Na^-,CrO_4^{2-},HNO_3,Fe^{2+},F_2,F^-。

解 ☞ (a)MnO_4^-,Ce^{4+},$Cr_2O_7^{2-}$,CrO_4^{2-},HNO_3,F_2;(b)I^-,Na,Fe^{2+};(c)Cl^-,Na^+,F^-。

15.31 下列方程哪些是氧化还原反应? 并指出其反应的氧化剂和还原剂?

(a)$K+O_2 \longrightarrow KO_2$　(b)$H_2O_2+KOH \longrightarrow KHO_2+H_2O$

(c)$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{加热} CaCO_3+CO_2+H_2O$　(d)$Cr_2O_7^{2-}+2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-}+H_2O$

(e)$H_2O_2 \longrightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2$

解 ☞ (a)氧化剂是 O_2,还原剂是 K;(b),(c),(d)不是氧化和还原反应;(e)H_2O_2 既是氧化剂又是还原剂,发生歧化反应。

15.32 预测下列反应的产物,若不反应,则写"nr"

(a)$Na+ZnCl_2 \longrightarrow$　(b)$F_2+NaCl \longrightarrow$　(c)$I_2+Fe \longrightarrow$　(d)$I^-+Fe^{2+} \longrightarrow$

解 ☞ (a) $2Na+ZnCl_2 \longrightarrow Zn+2NaCl$　(b)$F_2+2NaCl \longrightarrow 2NaF+Cl_2$

(c)$I_2+Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2I^-$　(d)$I^-+Fe^{2+} \longrightarrow$ nr

Fe 比 I^- 还原性强,因此反应(c)能进行,而(d)不能进行

15.2 氧化还原反应方程式的配平

系统配平氧化还原反应方程式的方法有好多种,选择其中一二种方法,弄懂它们,然后使用它们就行了。因为不同的老师和不同的教科书将使用不同的方法,这里我们将提供不同的方法来解决这个问题。

15.33 如果题目没有明确说明是"酸溶液"或是"碱溶液",那么你怎么判断这个溶液的类型?

解 ☞ 如果反应物或产物中有一种酸或碱,则溶液类型和它相同。如果存在氨则溶液是碱;如果存在铵离子则溶液为酸;如果金属能生成不溶性氢氧化物,则存在其离子形态的溶液呈酸性。

15.34 确定下列方程是在酸溶液中或碱溶液中能够平衡。

(a)$HNO_3+Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}+NO_2$　(b)$NH_3+MnO_4^- \longrightarrow MnO_2+NO_2$

(c)$Fe^{3+}+H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+}+O_2$　(d)$Cr(OH)_2+I_2 \longrightarrow Cr(OH)_3+2I^-$

解 ☞ (a)酸;(b)碱;(c)酸;(d)碱。

15.35 配平这个方程式:$H^+NO_3^-+H_2S \rightarrow NO+S+H_2O$

解 ☞ ·离子-电子法

(1) 方程的骨架已经在上面给出。

(2) 氧化剂是 NO_3^-,因为它含有"N",而"N"在这个反应中氧化态降低。还原剂是 H_2S,因为它含有硫元素,而硫在反应中氧化态升高(虽然可认为 S^{2-} 是还原剂,但是 H_2S 更准确些,因为在硝酸溶液中,H_2S 离子化程度极小,S^{2-} 几乎不存在,只有很少的一部分以 S^{2-} 形式存在)。

(3) 还原部分的方程骨架为 $NO_3^- \longrightarrow NO$。

(4) 氧化部分的方程骨架为 $H_2S \longrightarrow S$。

(5) (a)在第一部分的方程中,为了使氧原子平衡,需加 $2H_2O$;然后,为了平衡 H 原子必须在左边加 $4H^+$。

$$4H^++NO_3^- \longrightarrow NO+2H_2O$$

(b)在第二部分的方程中在右边加 $2H^+$ 就可平衡

$$H_2S \longrightarrow S+2H^+$$

(6) (a)在方程 5(a)中,方程左边的净剩电荷为+4−1=+3,而右边电荷为 0,因此必须在左边加三个电子。$4H^++NO_3^-+3e^- \longrightarrow NO+2H_2O$

(b)在方程 5(b)中,左边电荷为 0,右边为+2,因此必须在右边加 $2e^-$。

$$H_2S \longrightarrow S+2H^++2e^-$$

(7) 方程 6(a)必须乘以 2,方程 6(b)乘以 3

(a)$8H^+ +2NO_3^- +6e^- \longrightarrow 2NO+4H_2O$　　(b) $3H_2S \longrightarrow 3S+6H^+ +6e^-$

(8) 方程 7(a)和 7(b)相加的结果为

$$8H^+ +2NO_3^- +3H_2S+6e^- \longrightarrow 2NO+4H_2O+3S+6H^+ +6e^-$$

因为两边都有 $6H^+$ 和 $6e^-$,故可消去,

$$2H^- +2NO_3 +3H_2S \longrightarrow 2NO+4H_2O+3S$$

这种方程的形式表明了所有离子和化合物的形式是正确的。

(9) 如果我们想知道需要多少 HNO_3,只要将 H^+ 和 NO_3^- 合在一起就行了。

$$2HNO_3+3H_2S \longrightarrow 2NO+4H_2O+3S$$

· 氧化态方法

(1) 标出 N 的氧化态的变化:NO_3 中的 N 为+5,变为 NO 时 N 为+2 价。

(2) S的氧化态从 H_2S 的−2 价变到硫单质的零价

(3) 电子平衡图可以按以下方式写(这些都不是方程):

$$N^V+3e^- \longrightarrow N^{II} \quad (1)$$

$$S^{(-2)} \longrightarrow S+2e^- \quad (2)$$

(4) 为了使失电子数和得电子数相同,我们必须把式(1)×2,式(2)×3

$$2N^V+6e^- \longrightarrow 2N^{II} \qquad 3S^{(-2)} \longrightarrow 3S^0+6e^-$$

因此 $H^+NO_3^-$ 与 NO^- 系数为 2,H_2S 与 S 的系数为 3,于是方程骨架部分就可以被填满了。

$$2H^+NO_3 +3H_2S \longrightarrow 2NO+3S$$

(5) 8 个 H 在左边($H^+NO_3^-$ 中的 2 个氢加上 H_2S 中的 6 个 H),所以右边必须加 4 个 H_2O。故完整的方程式如下:

$$2H^+NO_3 +3H_2S \longrightarrow 2NO+3S+4H_2O$$

注意在上述配平过程,两边的氧原子也达到平衡。

在第一部分填入方程骨架的可以写成 NO_3^- 的形式,而不必用 H^+NO_3 。对于不同的问题可以用不同的方法解决:氧化态法涉及的是中性化合物;离子-电子法涉及的是离子式。

另外,步骤(3)和(4)可以用实际化合物的图代替。每种原子的氧化态变化乘以原子数等于电子的转移数。

$$(-2 \rightarrow 0) = +2$$

$$HNO_3 + H_2S \longrightarrow NO + S$$

$$(+5 \rightarrow +2) = -3$$

得　　$2HNO_3+3H_2S \longrightarrow 2NO+2S$ (仍未配平)

15.36 配平下列氧化-还原方程

$$K^+MnO_4^- +K^+Cl^- +(H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+}SO_4^{2-} +(K^+)_2SO_4^{2-} +H_2O+Cl_2$$

解 · 离子-电子法

方程骨架可写为(a)$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$　(b)$Cl^- \longrightarrow Cl_2$

(a) 式的右边要加 4 个 H_2O 才能平衡 O 原子,左边要加 $8H^+$ 才能平衡 H,(b) 式的平衡可用常用方式。

(a)$8H^+ +MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} +4H_2O$　(b)$2Cl^- \longrightarrow Cl_2$

(a) 式左边的净电荷为+8−1=+7,右边为+2,所以左边须加 $5e^-$ 。(b) 式左边的净电荷为−2,右边为 0,所以要在右边加 $2e^-$

(a)$8H^+ +MnO_4^- +5e^- \longrightarrow Mn^{2+} +4H_2O$　(b)$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 +2e^-$

(a)式和(b)式分别乘以 2 和 5

$$16H^+ +2MnO_4^- +10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+} +8H_2O$$

$$10Cl^- \longrightarrow 5Cl_2 +10e^-$$

$$16H^+ +2MnO_4^- +10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} +8H_2O+5Cl_2$$

由于 MnO_4^- 要加 K^+ 以 $KMnO_4$ 的形式出现,故 $2MnO_4^-$ 在方程的左边引进了 $2K^+$,又由于 K^+ 不参加反应,所以方程的右边也有 $2K^+$。同样,Cl^- 是以 KCl 的形式出现,故 $10Cl^-$ 使在方程的两边各引入了 $10K^+$。H^+ 是以 H_2SO_4 的形式出现的,故 $16H^+$ 在方程两边各引入了 $8SO_4^{2-}$ 。因而

$$16H^+ + 8SO_4^{2-} + 2K^+ + 2MnO_4^- + 10K^+ + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2 + 12K^+ + 8SO_4^{2-}$$

由左边的离子对可知化学试剂是 H_2SO_4, $KMnO_4$ 和 KCl。由右边的离子对组可知当反应发生之后,蒸发溶液可以得到 $MnSO_4$ 和 K_2SO_4 晶体。

$$8(H^+)_2SO_4^{2-} + 2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 6(K^+)_2SO_4^{2-} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

· **氧化态法**

Mn 从 MnO_4^- 中的+7 价变到 Mn^{2+} 的+2 价,Cl 从 Cl^- 中的−1 价变到 Cl_2 的 0 价,电子平衡图为

$$Mn^{VII} + 5e^- \longrightarrow Mn^{II} \quad (1)$$

$$2Cl^{(-1)} \longrightarrow 2Cl^0 + 2e^- \quad (2)$$

式 2 是根据 2 个 Cl 写的,因为这些原子在产物 Cl_2 中是成对出现的。根据前面提到的方法知,(1)、(2)的乘数因子分别为 2 和 5:

$$2Mn^{VII} + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{II}$$

$$10Cl^{-1} \longrightarrow 10Cl^0 + 10e^-$$

因此 $K^+MnO_4^-$ 和 $Mn^{2+}SO_4^{2-}$ 的系数为 2,KCl 的系数为 10,Cl_2 的系数为 $5\left(\frac{1}{2}\times 10\right)$

$$2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 5Cl_2 \quad (未配平)$$

到现在为止,还没有考虑 H_2O, $H_2^+SO_4^{2-}$, $K_2^+SO_4^{2-}$。$2K^+MnO_4^-$ 中的 8 个 O 形成了 $8H_2O$,由于 $8H_2O$ 要有 16 个 H 原子,这只要加 8 个$(H^+)_2SO_4^{2-}$ 就行了。从 12 个 K 原子($10K^+Cl^- + 2K^+MnO_4^-$)知得到了 $6(K^+)_2SO_4^{2-}$。应注意到所有氧化剂中的 O 都转变为 H_2O, SO_4^{2-} 在反应中保持不变。

$$2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- + 8(H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 5Cl_2 + 6(K^+)_2SO_4^{2-} + 8H_2O$$

15.37 配平下列的反应方程式

$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + H^+Cl^- \longrightarrow K^+Cl^- + Cr^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O + Cl_2$$

解答 · 离子-电子法

氧化剂部分的方程配平过程如下

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} \qquad Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} \qquad Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (平衡)$$

还原剂部分的方程配平过程如下

$$Cl^- \longrightarrow Cl_2 \qquad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 \qquad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (平衡)$$

总的方程是

$$1\times[14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O]$$

$$3\times[\qquad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-]$$

$$\overline{14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Cl_2}$$

14 H^+ 是以 14 H^+Cl^- 的形式出现的,6 个 Cl^- 被氧化了,方程的两边都还有 8 个 Cl,这 8 个 Cl 未被氧化。同样,方程的两边还各有 2 个 K^+,这可以说明 $Cr_2O_7^{2-}$ 是从 $K_2^+Cr_2O_7^{2-}$ 而来的。

$$14H^+ + 6Cl^- + 8Cl^- + 2K^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 2K^+ + 8Cl^- + 3Cl_2 + 7H_2O$$

$$14H^+Cl^- + (K^+)_2Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}(Cl^-)_3 + 2K^+Cl^- + 3Cl_2 + 7H_2O$$

· **氧化态法**

电子平衡图可以根据 2 个 Cr 原子和 2 个 Cl 原子来画,因为在 $K_2^+Cr_2O_7^{2-}$ 与 Cl_2 中 Cr 元素和 Cl 元素分别是成对出现的。

对于氧化剂有　$2Cr^{VI} \longrightarrow 2Cr^{III}$　　$2Cr^{VI} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{III}$

对于还原剂有　$2Cl^{(-1)} \longrightarrow 2Cl^0$　　$2Cl^{(-1)} \longrightarrow 2Cl^0 + 2e^-$

将两式各乘以一个系数,然后相加。

$$1\times[2Cr^{VI} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{III}]$$

$$3\times[\quad 2Cl^{(-1)} \longrightarrow 2Cl^0 + 2e^-]$$

$$\overline{2Cr^{VI} + 6Cl^{(-1)} \longrightarrow 2Cr^{III} + 6Cl^0}$$

故 $K_2^+Cr_2O_7^{2-} + 6HCl^- \longrightarrow 2Cr^{3+}Cl_3^- + 3Cl_2$(未配平)

此方程尚未配平,尚未考虑到 K^+Cl^-、H_2O,或者说没考虑有一部分 H^+Cl^- 是作为一种酸(因为这里不是所有 H^+Cl^- 都作为还原剂)。

由观察可知 $K_2^+Cr_2O_7^{2-}$ 的 7 个氧原子形成了 7 分子的 H_2O。$7H_2O$ 需有 14 个 H，这可由 14 个 H^+Cl^- 得到。由于 6 个 Cl^- 氧化成了 Cl_2，剩下的 8 个 $(14-6)Cl^-$ 在右边以 K^+Cl^- 或 $Cr^{3+}Cl_3^-$ 形式存在。而 1 分子 $K_2^+Cr_2O_7^{2-}$ 产生 2 个 K^+Cl^-，所以 H^+Cl^- 的系数为 14，H_2O 的系数为 7，K^+Cl^- 的系数为 2。

$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-}+14H^+Cl^-\longrightarrow 2Cr^{3+}(Cl^-)_3+3Cl_2+7H_2O+2K^+Cl^-$$

注意氧化剂中所有的 O 也都转化成了 H_2O。

15.38 用氧化态法配平下面的氧化还原方程

$$FeS_2+O_2\longrightarrow Fe_2O_3+SO_2$$

解 这个方程的两个特点是，FeS_2 中的 Fe 与 S 元素的氧化态都发生了改变；氧气的还原产物都是氧分别与 Fe 和 S 的化合产物。氧化反应的电子平衡图必然包括 Fe 和 S 元素，而且它们的比例是 1∶2(因为它们的氧化比例就是 1∶2)。电子平衡及乘数因子如下：

$$4\times[Fe^{II}+2S^{(-1)}\longrightarrow Fe^{III}+2S^{IV}+11e^-]$$
$$11\times[2O^0+4e^-\longrightarrow 2O^{(-2)}]$$
$$\overline{4Fe^{II}+8S^{(-1)}+22O^0\longrightarrow 4Fe^{III}+8S^{IV}+22O^{(-2)}}$$

所以 $$4FeS_2+11O_2\longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2\quad(\text{已配平})$$

15.39 用离子-电子法配平下面的氧化还原反应方程式

$$Zn+Na^+NO_3^-+Na^+OH^-\longrightarrow(Na^+)_2ZnO_2^{2-}+NH_3+H_2O$$

解 氧化剂部分的半反应骨架是 $NO_3^-\longrightarrow NH_3$。在碱溶液中；多余的氧原子可通过在同侧加一分子 H_2O，而在另一侧加 $2OH^-$ 来平衡；多余的氢原子可通过在同侧加 OH^-，而在另一侧加 H_2O 来平衡。在这个反应中我们可在左边加 $3H_2O$，在右边加 $6OH^-$ 来平衡 NO_3^- 中的氧。另外我们还应在右边加 $3OH^-$，在左边加 $3H_2O$ 来平衡 NH_3 中的 H。综上所述，方程的左侧应加 $6H_2O$，右侧应加 $9OH^-$

$$NO_3^-+6H_2O\longrightarrow NH_3+9OH^-\qquad NO_3^-+6H_2O+8e^-\longrightarrow NH_3+9OH^-\quad(\text{已配平})$$

还原剂部分半反应的配平如下：

$$Zn\longrightarrow ZnO_2^{2-}\qquad 4OH^-+Zn\longrightarrow ZnO_2^{2-}+2H_2O$$
$$4OH^-+Zn\longrightarrow ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e^-\quad(\text{已配平})$$

总方程为

$$1\times[NO_3^-+6H_2O+8e^-\longrightarrow NH_3+9OH^-]$$
$$4\times[4OH^-+Zn\longrightarrow ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e^-]$$
$$\overline{NO_3^-+6H_2O+4Zn+16OH^-\longrightarrow NH_3+9OH^-+4ZnO_2^{2-}+8H_2O}$$

消去后得 $$NO_3^-+4Zn+7OH^-\longrightarrow NH_3+4ZnO_2^{2-}+2H_2O$$

加上离子并合并，得

$$Na^+NO_3^-+4Zn+7Na^+OH^-\longrightarrow NH_3+4(Na^+)_2ZnO_2^{2-}+2H_2O$$

15.40 用离子-电子法配平下面的方程

$$HgS+H^+Cl^-+H^+NO_3^-\longrightarrow(H^+)_2HgCl_4^{2-}+NO+S+H_2O$$

解 氧化剂部分的半反应方程可直接配平

$$4H^++NO_3^-+3e^-\longrightarrow NO+2H_2O$$

还原剂的部分半反应为 $HgS\longrightarrow S$。这个半方程骨架既包括了硫的还原态也包含了它的氧化态，只有它的氧化态发生了变化。O 与 H 都已平衡，只有 Hg 尚未平衡。从总的方程来看，Hg 是以 $HgCl_4^{2-}$ 的形式存在的。如果在方程的右侧加上 $HgCl_4^{2-}$ 以平衡 Hg，则在方程的左侧必须加上 Cl^- 以平衡 Cl。通常，为了平衡复杂的化合物或离子，可在方程的两侧加一些离子，只要没有引入新的元素氧化态

$$HgS+4Cl^-\longrightarrow S+HgCl_4^{2-}+2e^-(\text{已平衡})$$

总方程为

$$2\times[4H^++NO_3^-+3e^-\longrightarrow NO+2H_2O]$$
$$3\times[HgS+4Cl^-\longrightarrow S+HgCl_4^{2-}+2e^-]$$
$$\overline{8H^++2NO_3^-+3HgS+12Cl^-\longrightarrow 2NO+4H_2O+3S+3HgCl_4^{2-}}$$

加上离子并合并，得

$$3HgS+2H^+NO_3^-+12H^+Cl^-\longrightarrow 3S+3(H^+)_2HgCl_4^{2-}+2NO+4H_2O$$

15.41 完成并配平下面在酸性溶液中发生的反应

$$H_2O_2+MnO_4^-+\quad\longrightarrow$$

解 反应产物可根据经验常识得到。MnO_4^- 中的 Mn 处于最高价态，故 MnO_4^- 在反应中一定被还原。由于是酸性溶液，所以还原产物是 Mn^{2+}。H_2O_2 在反应中一定是还原剂，它的惟一可能氧化产物是 O_2。通常可以从这一点开始，得到下面的解法

$$2\times[MnO_4^-+8H^++5e\longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O\quad]$$
$$5\times[\qquad H_2O_2\longrightarrow O_2+2H^++2e^-]$$
$$2MnO_4^-+16H^++5H_2O_2\longrightarrow 2Mn^{2+}+8H_2O+5O_2+10H^+$$

消去后得　$2MnO_4^-+6H^++5H_2O_2\longrightarrow 2Mn^{2+}+8H_2O+5O_2$

上述方程是由已知的方程骨架所给定的。如果我们要以中性化合物形式来写出方程，则我们可任意选择 MnO_4^- 盐和酸。如果我们选 $K^+MnO_4^-$ 和 $H_2^+SO_4$ 则得：

$$2K^+MnO_4^-+3(H^+)_2SO_4^{2-}+5H_2O_2\longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-}+5O_2+(K^+)_2SO_4^{2-}+8H_2O$$

15.42 比较离子电子-平衡法与氧化态平衡法。

解 两种方法都能得到正确的平衡方程式。离子-电子平衡法有两大优点：

(1) 它可以在体系中将发生反应的化合物从不发生反应的化合物中区分出来。如题 15.41 中，任何高锰酸盐和强酸都可以使用，不一定用 $K^+MnO_4^-$ 和 $H_2^+SO_4$(采取中性化合物的形式只是为了在计算质量关系时比较方便，由于 MnO_4^- 不能称量，所以我们要选择一种高锰酸盐，如 $K^+MnO_4^-$，然后称取一定的质量，便可计算出 MnO_4^- 的正确质量)。

(2) 离子-电子平衡法中的半反应方程式所指的半反应实际上可以单独发生。许多氧化还原反应可以在原电池产生电势的过程中进行。可以将氧化剂与还原剂放在隔开的容器中然后接上电线。我们发现每个容器发生的反应与根据离子-电子法写的半反应方程式相对应。

一些化学家对于在稀的水溶液中发生氧化还原反应常用离子-电子法，因为在这种体系中或多或少有自由离子独立存在；而对于在固体间或在浓酸介质中发生的氧化还原反应则常用氧化态平衡法。

写出题 15.43～15.62 中的净离子反应方程式或完整的方程式。

15.43 $CuS+H^+NO_3^-(稀)\longrightarrow Cu^{2+}(NO_3)_2+S+H_2O+NO$

解

$$(5\rightarrow 2)=-3 \quad (N:\ NO_3^-\rightarrow NO)$$
$$CuS+H^++NO_3^-\longrightarrow Cu(NO_3)_2+S+H_2O+NO$$
$$(-2\rightarrow 0)=+2 \quad (S:\ CuS\rightarrow S)$$

先配平氧化态发生变化的元素

$$3CuS+H^++2NO_3^-\longrightarrow Cu(NO_3)_2+3S+H_2O+2NO$$

再配平其他元素。应注意 NO_3^- 的数目是 6 个化合价不变的 NO_3^- 加上 2 个化合价发生变化的 NO_3^-

$$3CuS+8H^++8NO_3^-\longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+3S+4H_2O+2NO$$

15.44 $K^+MnO_4^-+H^+Cl^-\longrightarrow K^+Cl^-+Mn^{2+}(Cl^-)_2+H_2O+Cl_2$

解 $MnO_4^-+Cl^-\longrightarrow Mn^{2+}+Cl_2$

半反应为

$$MnO_4^-\longrightarrow Mn^{2+}\qquad 2Cl^-\longrightarrow Cl_2$$
$$MnO_4^-\longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O\qquad 2Cl^-\longrightarrow Cl_2+2e^-$$
$$8H^++MnO_4^-\longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$$
$$5e^-+8H^++MnO_4^-\longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$$
$$10e^-+16H^++2MnO_4^-\longrightarrow 2Mn^{2+}+8H_2O\qquad 10Cl^-\longrightarrow 5Cl_2+10e^-$$

合并两个半反应得　$10Cl^-+16H^++2MnO_4^-\longrightarrow 2Mn^{2+}+8H_2O+5Cl_2$

或　$16HCl+2KMnO_4 \longrightarrow 2MnCl_2+8H_2O+5Cl_2+2KCl$

15.45 $Fe^{2+}(Cl^-)_2+H_2O_2+H^+Cl^- \longrightarrow Fe^{3+}(Cl^-)_3+H_2O$

解 $Fe^{2+}+H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+}+H_2O$

半反应为

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}+e \qquad 2H^++H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+}+2e \qquad 2H^++H_2O_2+2e^- \longrightarrow 2H_2O$$

合并两个半反应得　$2Fe^{2+}+2H^++H_2O_2 \longrightarrow 2Fe^{3+}+2H_2O$

或　$2FeCl_2+2HCl+H_2O_2 \longrightarrow 2FeCl_3+2H_2O$

15.46 $As_2S_5+H^+NO_3^-$(浓)$\longrightarrow H_3AsO_4+H^+HSO_4^-+H_2O+NO_2$

解

$$(5 \to 4) = -1$$

$$As_2S_5 + HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + H_2O + NO_2$$

$$5(-2 \to +6) = 40$$

先配平氧化态发生变化的元素，$As_2S_5+40HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4+5H_2SO_4+H_2O+40NO_2$

再配平其余的元素

$$As_2S_5+40HNO_3 \longrightarrow 2H_3AsO_4+5H_2SO_4+12H_2O+40NO_2$$

15.47 $Cu+H^+NO_3^-$(浓)$\longrightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2+H_2O+NO_2$

解 $Cu \longrightarrow Cu^{2+}+2e^-$　　$NO_3^- \longrightarrow NO_2$

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2+H_2O$$

$$2H^++NO_3^- \longrightarrow NO_2+H_2O$$

$$e+2H^++NO_3^- \longrightarrow NO_2+H_2O$$

$$2e+4H^++2NO_3^- \longrightarrow 2NO_2+2H_2O$$

合并两个半反应，得　$Cu+4H^++2NO_3^- \longrightarrow 2NO_2+2H_2O+Cu^{2+}$

或　$Cu+4HNO_3 \longrightarrow 2NO_2+2H_2O+Cu(NO_3)_2$

15.48 $Cu+H^+NO_3^-$(稀)$\longrightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2+H_2O+NO$

解 $Cu \longrightarrow Cu^{2+}+2e^-$　　$NO_3^- \longrightarrow NO$

$$NO_3^- \longrightarrow NO+2H_2O$$

$$4H^++NO_3^- \longrightarrow NO+2H_2O$$

$$3e^-+4H^++NO_3^- \longrightarrow NO+2H_2O$$

$3Cu \longrightarrow 3Cu^{2+}+6e^-$　$6e^-+8H^++2NO_3^- \longrightarrow 2NO+4H_2O$

合并半反应，得　$3Cu+8H^++2NO_3^- \longrightarrow 2NO+4H_2O+3Cu^{2+}$

或　$3Cu+8HNO_3 \longrightarrow 2NO+4H_2O+3Cu(NO_3)_2$

15.49 $Zn+H^+NO_3^-$(稀)$\longrightarrow Zn^{2+}(NO_3^-)_2+H_2O+NH_4^+NO_3^-$

解

$$(+5 \to -3) = -8$$

$$Zn + HNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O + NH_4NO_3$$

$$(0 \to +2) = +2$$

先配平氧化态发生变化的原子，

$$4Zn+HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2+H_2O+NH_4NO_3$$

再配平其余的元素

$$4Zn+10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2+3H_2O+NH_4NO_3$$

15.50 $(Na^+)_2C_2O_4^{2-}+K^+MnO_4^-+(H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow (K^+)_2SO_4^{2-}+(Na^+)_2SO_4^{2-}+H_2O+Mn^{2+}SO_4^{2-}+CO_2$

解 $C_2O_4^{2-} \longrightarrow CO_2$　　$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2+2e^-$　$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$

$$8H^++MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$$

$$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 10CO_2 + 10e^- \quad 10e^- + 16H^+ + 2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$5C_2O_4^{2-} + 16H^+ + 2MnO_4^- \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

或　$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4$$

15.51　$CdS + I_2 + H^+Cl^- \longrightarrow Cd^{2+}(Cl^-)_2 + H^+I^- + S$

解

$$\overset{2(0 \to -1) = -2}{CdS + I_2 \longrightarrow Cd^{2+} + 2I^- + S}\quad \underset{(-2 \to 0) = +2}{}$$

$$CdS + I_2 \longrightarrow Cd^{2+} + S + 2I^- \quad 或 \quad CdS + I_2 \longrightarrow CdI_2 + S$$

15.52　$MnO + PbO_2 + H^+NO_3^- \longrightarrow H^+MnO_4^- + Pb^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O$

解

$$\overset{(2 \to 7) = +5}{MnO + PbO_2 + H^+ + NO_3^- \longrightarrow MnO_4 + Pb^{2+} + H_2O}\quad \underset{(4 \to 2) = -2}{}$$

$$2MnO + 5PbO_2 \longrightarrow 2MnO_4 + 5Pb^{2+}$$

$$2MnO + 5PbO_2 \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 4H_2O$$

$$2MnO + 5PbO_2 + 8H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 4H_2O$$

或　$$2MnO + 5PbO_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 4H_2O$$

15.53　$Cr^{3+}(I^-)_3 + K^+OH^- + Cl_2 \longrightarrow (K^+)_2CrO_4^{2-} + K^+IO_4^- + K^+Cl^- + H_2O$

(应注意此反应中 Cl 元素与 I 元素都被氧化了)

解

$$\overset{2(3 \to 6) + 6(-1 \to +7) = 54}{2CrI_3 + KOH + Cl_2 \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6IO_4^- + H_2O + 2Cl^-}\quad \underset{2(0 \to -1) = -2}{}$$

$$2CrI_3 + 27Cl_2 \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6IO_4^- + 54Cl^-$$

$$2CrI_3 + 62OH^- + 27Cl_2 \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6IO_4^- + 31H_2O + 54Cl^-$$

或　$$2CrI_3 + 62KOH + 27Cl_2 \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + 6KIO_4 + 31H_2O + 54KCl$$

15.54　$(Na^+)_2HAsO_3^{2-} + K^+BrO_3^- + H^+Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + K^+Br^- + H_3AsO_4$

解　$$Na_2HAsO_3 + NaBrO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + NaBr + H_3AsO_4$$

$HAsO_3^{2-} \longrightarrow H_3AsO_4$	$BrO_3 \longrightarrow Br$
$HAsO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2e^-$	$BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3H_2O$
$3HAsO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + 6e^-$	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Br^- + 3H_2O$

合并半反应,得到

$$3HAsO_3^{2-} + BrO_3^- + 6H^+ + 3H_2O \longrightarrow Br^- + 3H_3AsO_4 + 3H_2O$$

$$3HAsO_3^{2-} + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3H_3AsO_4$$

或　$$3NaHAsO_3 + NaBrO_3 + 6HCl \longrightarrow NaBr + 3H_3AsO_4 + 6NaCl$$

15.55　$(Na^+)_2TeO_3^{2-} + Na^+I^- + H^+Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + Te + H_2O + I_2$

解

$$\overset{2(-1 \to 0) = +2}{Na_2TeO_3 + 2NaI + HCl \longrightarrow NaCl + Te + H_2O + I_2}\quad \underset{(+4 \to 0) = -4}{}$$

$$Na_2TeO_3 + 4NaI \longrightarrow Te + 2I_2 \qquad Na_2TeO_3 + 4NaI \longrightarrow 6NaCl + Te + 2I_2$$

$$Na_2TeO_3 + 4NaI + 6HCl \longrightarrow 6NaCl + Te + 3H_2O + 2I_2$$

15.56　$U^{4+}(SO_4^{2-})_2 + K^+MnO_4^- + H_2O \longrightarrow (H^+)_2SO_4^{2-} + (K^+)_2SO_4^{2-} + Mn^{2+}SO_4^{2-} + UO_2^{2+}SO_4^{2-}$

解

$$U^{4+} + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + UO_2^{2+}$$

$$U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow UO_2^{2+}$$

$$U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \qquad 8H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$10e^- + 16H^+ + 2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$5U^{4+} + 10H_2O \longrightarrow 5UO_2^{2+} + 20H^+ + 10e^-$$

合并半反应，得到

$$5U^{4+} + 16H^+ + 10H_2O + 2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5UO_2^{2+} + 20H^+$$

$$5U^{4+} + 2H_2O + 2MnO_4^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5UO_2^{2+} + 4H^+$$

或　$5U(SO_4)_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5UO_2SO_4 + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$

15.57　$I_2 + (Na^+)_2S_2O_3^{2-} \longrightarrow (Na^+)_2S_4O_6^{2-} + Na^+I^-$

解析

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$$

$$2e^- + I_2 \longrightarrow 2I^- \qquad 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

或　$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

15.58　$Ca^{2+}(OCl^-)_2 + K^+I^- + H^+Cl^- \longrightarrow I_2 + Ca^{2+}(Cl^-)_2 + H_2O + K^+Cl^-$

解析

$$OCl^- + I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$$

$$OCl^- \longrightarrow Cl^-$$

$$2H^+ + OCl^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$$

$$2e^- + 2H^+ + OCl^- \longrightarrow Cl^- + H_2O \qquad 2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

合并半反应，得到　$2I^- + 2H^+ + OCl^- \longrightarrow Cl^- + H_2O + I_2$

或　$4KI + 4HCl + Ca(OCl)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2I_2 + 4KCl$

15.59　$Bi_2O_3 + Na^+OH^- + Na^+OCl^- \longrightarrow Na^+BiO_3^- + Na^+Cl^- + H_2O$

解析

$$Bi_2O_3 + OH^- + OCl^- \longrightarrow BiO_3^- + Cl^- + H_2O$$

$$Bi_2O_3 \longrightarrow 2BiO_3^-$$

$$6OH^- + Bi_2O_3 \longrightarrow 2BiO_3^- + 3H_2O$$

$$6OH^- + Bi_2O_3 \longrightarrow 2BiO_3^- + 3H_2O + 4e^-$$

$$OCl^- \longrightarrow Cl^-$$

$$H_2O + OCl^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$

$$2e^- + H_2O + OCl^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$

$$4e^- + 2H_2O + 2OCl^- \longrightarrow 2Cl^- + 4OH^-$$

合并半反应，得到

$$2H_2O + 2OCl^- + 6OH^- + Bi_2O_3 \longrightarrow 2BiO_3^- + 3H_2O + 2Cl^- + 4OH^-$$

$$2OCl^- + 2OH^- + Bi_2O_3 \longrightarrow 2BiO_3^- + H_2O + 2Cl^-$$

或　$2NaOCl + 2NaOH + Bi_2O_3 \longrightarrow 2NaBiO_3 + H_2O + 2NaCl$

15.60　$(K^+)_3Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 + K^+OH^- \longrightarrow (K^+)_4Fe(CN)_6^{4-} + (K^+)_2CrO_4^{2-} + H_2O$

解析

2(+3 → +6) = +6

$$Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 + OH^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-} + 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

(+3 → +2) = −1

$$6Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 \longrightarrow 6Fe(CN)_6^{4-} + 2CrO_4^{2-}$$

$$10OH^- + 6Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 \longrightarrow 6Fe(CN)_6^{4-} + 2CrO_4^{2-} + 5H_2O$$

或　$10KOH + 6K_3Fe(CN)_6 + Cr_2O_3 \longrightarrow 6K_4Fe(CN)_6 + 2K_2CrO_4 + 5H_2O$

15.61　$H^+NO_3^- + H^+I^- \longrightarrow NO + I_2 + H_2O$

解析

$$H^+ + NO_3^- + I^- \longrightarrow NO + I_2 + H_2O$$

$$NO_3^- \longrightarrow NO + 2H_2O$$

$$4H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3e^- + 4H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2H_2O \qquad 2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$6e^- + 8H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 2NO + 4H_2O \qquad 6I^- \longrightarrow 3I_2 + 6e^-$$

合并半反应，得到 $6I^- + 8H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3I_2$

或 $6HI + 2HNO_3 \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3I_2$

15.62 $Mn^{2+}SO_4^{2-} + (NH_4^+)_2S_2O_8^{2-} + H_2O \longrightarrow MnO_2 + (H^+)_2SO_4^{2-} + (NH_4^+)SO_4^{2-}$

解 $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \longrightarrow MnO_2 + SO_4^{2-}$

$Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$ $\qquad$ $2e^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{2-}$

$2H_2O + Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2 + 4H^+$

$2H_2O + Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$

合并半反应，得到

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

或 $(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O + MnSO_4 \longrightarrow MnO_2 + 2H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$

用氧化态平衡法配平 15.63～15.65 中的反应方程式。

15.63 $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$

解

$(-3 \rightarrow +2) = +5$

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + 2H_2O$$

$2(0 \rightarrow -2) = -4$

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

15.64 $CuO + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cu$

解

$(+2 \rightarrow 0) = -2$

$$CuO + 2NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cu$$

$2(-3 \rightarrow 0) = -6$

$$3CuO + 2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3Cu$$

$$3CuO + 2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2O + 3Cu$$

15.65 $(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + Sn^{2+}(Cl^-)_2 + H^+Cl^- \longrightarrow Cr^{3+}(Cl^-)_3 + SnCl_4 + K^+Cl^- + H_2O$

解

$(+2 \rightarrow +4) = +2$

$$Cr_2O_7^{2-} + Sn^{2+} + H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + SnCl_4 + H_2O$$

$2(+6 \rightarrow +3) = -6$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + SnCl_4$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 12Cl^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3SnCl_4 + 7H_2O$$

或 $14HCl - K_2Cr_2O_7 + 3SnCl_2 \longrightarrow 2CrCl_3 + 3SnCl_4 + 7H_2O + 2KCl$

配平 15.66～15.82 中的氧化还原反应方程式。

15.66 $NaHSO_4 + Al + NaOH \longrightarrow Na_2S + Al_2O_3 + H_2O$

解 $2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 6e^-$ $\qquad$ $8e^- + HSO_4^- \longrightarrow S^{2-}$

$2Al + 6OH^- \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$ $\qquad$ $8e^- + HSO_4^- + 3H_2O \longrightarrow S^{2-} + 7OH^-$

$8Al + 24OH^- \longrightarrow 4Al_2O_3 + 12H_2O + 24e^-$ $\qquad$ $24e^- + 3HSO_4^- + 9H_2O \longrightarrow 3S^{2-} + 21OH$

合并得 $8Al + 3OH^- + 3HSO_4^- \longrightarrow 4Al_2O_3 + 3H_2O + 3S^{2-}$

或 $8Al + 3NaOH + 3NaHSO_4 \longrightarrow 4Al_2O_3 + 3H_2O + 3Na_2S$

15.67 $K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + Cl_2 + H_2O + KCl$

解

$2(+6 \rightarrow +3) = -6$

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + Cl_2 + H_2O + KCl$$

$2(-1 \rightarrow 0) = +2$

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + H_2O + KCl$$

$$K_2Cr_2O_7+14HCl \longrightarrow 2CrCl_3+3Cl_2+7H_2O+2KCl$$

15.68 $Co^{2+}(Cl^-)_2+Na_2O_2(s)+Na^+OH^-+H_2O \longrightarrow Co(OH)_3+Na^+Cl^-$

解答　$CoCl_2+Na_2O_2+NaOH+H_2O \longrightarrow Co(OH)_3+NaCl$

$Co^{2+} \longrightarrow Co(OH)_3$　　　　$Na_2O_2 \longrightarrow 2OH^-$

$3OH^-+Co^{2+} \longrightarrow Co(OH)_3+e^-$　　　　$Na_2O_2 \longrightarrow 2OH^-+2Na^+$

$6OH^-+2Co^{2+} \longrightarrow 2Co(OH)_3+2e^-$　　$2e^-+2H_2O+Na_2O_2 \longrightarrow 2OH^-+2Na^+$

合并半反应：

$$6OH^-+2Co^{2+}+2H_2O+Na_2O_2 \longrightarrow 2Co(OH)_3+4OH^-+2Na^+$$

$$2OH^-+2Co^{2+}+2H_2O+Na_2O_2 \longrightarrow 2Co(OH)_3+2Na^+$$

或　$2NaOH+2CoCl_2+2H_2O+Na_2O_2(s) \longrightarrow 2Co(OH)_3+4NaCl$

15.69 $Cu(NH_3)_4^{2+}(Cl^-)_2+K^+CN^-+H_2O \longrightarrow NH_3+NH_4^+Cl^-+(K^+)_2Cu(CN)_3^{2-}+K^+CNO^-+K^+Cl^-$

解答　$Cu(NH_3)_4^{2+}+CN^-+H_2O \longrightarrow Cu(CN)_3^{2-}+CNO^-$

$e^-+3CN^-+Cu(NH_3)_4^{2+} \longrightarrow Cu(CN)_3^{2-}+4NH_3$

$CN^- \longrightarrow CNO^-$

$H_2O+2NH_3+CN^- \longrightarrow CNO^-+2NH_4^++2e^-$

$2e^-+6CN^-+2Cu(NH_3)_4^{2+} \longrightarrow 2Cu(CN)_3^{2-}+8NH_3$

合并半反应：

$$H_2O+7CN^-+2Cu(NH_3)_4^{2+} \longrightarrow 2Cu(CN)_3^{2-}+6NH_3+CNO^-+2NH_4^+$$

或　$H_2O+7KCN+2Cu(NH_3)_4Cl_2 \longrightarrow 2K_2Cu(CN)_3+6NH_3+KCNO+2NH_4Cl+2KCl$

15.70 $Sb_2O_3+K^+IO_3^-+H^+Cl^-+H_2O \longrightarrow HSb(OH)_6+K^+Cl^-+ICl$

解答

$(+5 \rightarrow +1)=-4$（I：$KIO_3 \rightarrow ICl$）

$$Sb_2O_3+KIO_3+HCl+H_2O \longrightarrow 2HSb(OH)_6+KCl+ICl$$

$2(+3 \rightarrow +5)=+4$（Sb：$Sb_2O_3 \rightarrow HSb(OH)_6$）

$$Sb_2O_3+KIO_3 \longrightarrow 2HSb(OH)_6+ICl$$

$$Sb_2O_3+KIO_3+2HCl+6H_2O \longrightarrow 2HSb(OH)_6+KCl+ICl$$

15.71 $Ag+K^+CN^-+O_2+H_2O \longrightarrow K^+Ag(CN)_2^-+K^+OH^-$

解答　$Ag+CN^-+O_2+H_2O \longrightarrow Ag(CN)_2^-+OH^-$

$4e^-+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4OH^-$

$Ag+2CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-+e^-$

$4Ag+8CN^- \longrightarrow 4Ag(CN)_2^-+4e^-$

合并半反应：

$$4Ag+8CN^-+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4Ag(CN)_2^-+4OH^-$$

或　$4Ag+8KCN+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4KAg(CN)_2+4KOH$

15.72 $WO_3+Sn^{2+}(Cl^-)_2+H^+Cl^- \longrightarrow W_3O_8+(H^+)_2SnCl_6^{2-}+H_2O$

解答　$WO_3+Sn^{2+}+H^+ \longrightarrow W_3O_8+SnCl_6^{2-}+H_2O$

$3WO_3 \longrightarrow W_3O_8$　　　　$Sn^{2+} \longrightarrow SnCl_6^{2-}$

$2e^-+2H^++3WO_3 \longrightarrow W_3O_8+H_2O$　　　　$6Cl^-+Sn^{2+} \longrightarrow SnCl_6^{2-}+2e^-$

合并半反应：

$$2H^++3WO_3+6Cl^-+Sn^{2+} \longrightarrow SnCl_6^{2-}+W_3O_8+H_2O$$

或　$4HCl+3WO_3+SnCl_2 \longrightarrow H_2SnCl_6+W_3O_8+H_2O$

15.73 $Co^{2+}(Cl^-)_2+K^+NO_2^-+H^+Cl^- \longrightarrow (K^+)_3Co(NO_2)_6^{3-}+NO+K^+Cl^-+H_2O$

解答　$Co^{2+}+NO_2^- \longrightarrow Co(NO_2)_6^{3-}+NO+H_2O$

$Co^{2+} \longrightarrow Co(NO_2)_6^{3-}$　　　　$NO_2^- \longrightarrow NO+H_2O$

$6NO_2^-+Co^{2+} \longrightarrow Co(NO_2)_6^{3-}+e^-$　　　　$e^-+2H^++NO_2^- \longrightarrow NO+H_2O$

合并：　$2H^++7NO_2^-+Co^{2+} \longrightarrow Co(NO_2)_6^{3-}+NO+H_2O$

或 $$2HCl+7KNO_2+CoCl_2 \longrightarrow K_3Co(NO_2)_6+NO+H_2O+4KCl$$

15.74 $V(OH)_4^+Cl^-+Fe^{2+}(Cl^-)_2+H^+Cl^- \longrightarrow VO^{2+}(Cl^-)_2+Fe^{3+}(Cl^-)_3+H_2O$

解 $$V(OH)_4^+ +Fe^{2+}+H^+ \longrightarrow VO^{2+}+Fe^{3+}+H_2O$$

$$V(OH)_4^+ \longrightarrow VO^{2+} \qquad Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}+e^-$$

$$2H^+ +e^- +V(OH)_4^+ \longrightarrow VO^{2+}+3H_2O$$

合并： $$2H^+ +Fe^{2+}+V(OH)_4^+ \longrightarrow VO^{2+}+3H_2O+Fe^{3+}$$

或 $$2HCl+FeCl_2+V(OH)_4Cl \longrightarrow VOCl_2+3H_2O+FeCl_3$$

15.75 $KClO_3+H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4+O_2+ClO_2+H_2O$

解

$$3(-2\rightarrow 0)=+6$$

$$KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + O_2 + ClO_2 + H_2O$$

$$(+5\rightarrow +4)=-1$$

$$4KClO_3 \longrightarrow O_2+4ClO_2$$

$$4H_2SO_4+4KClO_3 \longrightarrow 4KHSO_4+O_2+4ClO_2+2H_2O$$

15.76 $Sn+HNO_3 \longrightarrow SnO_2+NO_2+H_2O$

解

$$(0\rightarrow +4)=+4$$

$$Sn + HNO_3 \longrightarrow SnO_2 + NO_2 + H_2O$$

$$(+5\rightarrow +4)=-1$$

$$Sn+4HNO_3 \longrightarrow SnO_2+4NO_2+2H_2O$$

15.77 $I_2+HNO_3 \longrightarrow HIO_3+NO_2+H_2O$

解

$$2(0\rightarrow 5)=+10$$

$$I_2 + HNO_3 \longrightarrow 2HIO_3 + NO_2 + H_2O$$

$$(+5\rightarrow +4)=-1$$

$$I_2+10HNO_3 \longrightarrow 2HIO_3+10NO_2 \qquad I_2+10HNO_3 \longrightarrow 2HIO_3+10NO_2+4H_2O$$

15.78 $KI+H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+I_2+H_2S+H_2O$

解

$$2(-1\rightarrow 0)=+2$$

$$2KI + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + I_2 + H_2S + H_2O$$

$$(+6\rightarrow -2)=-8$$

$$8KI+H_2SO_4 \longrightarrow 4I_2+H_2S \qquad 8KI+5H_2SO_4 \longrightarrow 4K_2SO_4+4I_2+H_2S+4H_2O$$

15.79 $KBr+H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+Br_2+SO_2+H_2O$

解

$$2(-1\rightarrow 0)=+2$$

$$2KBr + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$$

$$(+6\rightarrow +4)=-2$$

$$2KBr+H_2SO_4 \longrightarrow Br_2+SO_2 \qquad 2KBr+2H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+Br_2+SO_2+2H_2O$$

15.80 $Cr_2O_3+Na_2CO_3+KNO_3 \longrightarrow Na_2CrO_4+CO_2+KNO_2$

解

$$(+5\rightarrow +3)=-2$$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$$

$$2(+3\rightarrow +6)=+6$$

$$Cr_2O_3+3KNO_3 \longrightarrow 2Na_2CrO_4+3KNO_2$$

$$Cr_2O_3+2Na_2CO_3+3KNO_3 \longrightarrow 2Na_2CrO_4+2CO_2+3KNO_2$$

15.81 $P_2H_4 \longrightarrow PH_3+P_4H_2$

解 $$2e^-+2H^++P_2H_4 \longrightarrow 2PH_3 \qquad 2P_2H_4 \longrightarrow P_4H_2+6H^++6e^-$$

$$6e^-+6H^++3P_2H_4 \longrightarrow 6PH_3$$

合并并除以4： $$5P_2H_4 \longrightarrow 6PH_3+P_4H_2$$

15.82 $Ca_3(PO_4)_2+SiO_2+C \longrightarrow CaSiO_3+P_4+CO$

解☞

$$\overset{(0\to +2)=+2}{Ca_3(PO_4)_2+SiO_2+C \longrightarrow CaSiO_3+P_4+CO}$$
$$4(+5\to 0)=-20$$

$$2Ca_3(PO_4)_2+10C \longrightarrow P_4+10CO$$
$$2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_2+10C \longrightarrow 6CaSiO_3+P_4+10CO$$

完成并用离子-电子法配平 15.83～15.91 的方程。

15.83 $I^-+NO_2^- \longrightarrow I_2+NO$ （酸溶液）

解☞

$$I^-+NO_2^- \longrightarrow I_2+NO$$

$$2I^- \longrightarrow I_2+2e^-$$
$$NO_2^- \longrightarrow NO$$
$$NO_2^- \longrightarrow NO+H_2O$$
$$e^-+2H^++NO_2^- \longrightarrow NO+H_2O$$
$$2e^-+4H^++2NO_2^- \longrightarrow 2NO+2H_2O$$

合并：
$$2I^-+4H^++2NO_2^- \longrightarrow 2NO+2H_2O+I_2$$

或
$$2HI+2HNO_2 \longrightarrow 2NO+2H_2O+I_2$$

15.84 $Au+CN^-+O_2 \longrightarrow Au(CN)_4^-$ （水溶液）

解☞ 注意：不要将 CN^- 与酸溶液放在一起

$$Au+4CN^- \longrightarrow Au(CN)_4^-+3e^- \qquad 4e^-+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4OH^-$$
$$4Au+16CN^- \longrightarrow 4Au(CN)_4^-+12e^- \qquad 12e^-+6H_2O+3O_2 \longrightarrow 12OH^-$$

合并：
$$4Au+16CN^-+6H_2O+3O_2 \longrightarrow 4Au(CN)_4^-+12OH^-$$

或
$$4Au+16KCN+6H_2O+3O_2 \longrightarrow 4KAu(CN)_4+12KOH$$

15.85 $MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-}+O_2$ （碱溶液）

解☞

$$e^-+MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-} \qquad 4OH^- \longrightarrow O_2+2H_2O+4e^-$$
$$4e^-+4MnO_4^- \longrightarrow 4MnO_4^{2-}$$
$$4OH^-+4MnO_4^- \longrightarrow 4MnO_4^{2-}+O_2+2H_2O$$

或
$$4KOH+4KMnO_4 \longrightarrow 4K_2MnO_4+O_2+2H_2O$$

15.86 $P \longrightarrow PH_3+H_2PO_2^-$ （碱溶液）

解☞

$$P \longrightarrow PH_3 \qquad P \longrightarrow H_2PO_2$$
$$3e^-+3H_2O+P \longrightarrow PH_3+3OH^- \qquad 2OH^-+P \longrightarrow H_2PO_2^-+e^-$$
$$6OH^-+3P \longrightarrow 3H_2PO_2^-+3e^-$$

合并：
$$3H_2O+4P+3OH^- \longrightarrow PH_3+3H_2PO_2^-$$

15.87 $Zn+As_2O_3 \longrightarrow AsH_3$ （酸溶液）

解☞

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e^- \qquad 12e^-+12H^++As_2O_3 \longrightarrow 2AsH_3+3H_2O$$
$$6Zn \longrightarrow 6Zn^{2+}+12e^-$$
$$6Zn+12H^+ \longrightarrow As_2O_3 \longrightarrow 2AsH_3+3H_2O+6Zn^{2+}$$

15.88 $Zn+ReO_4^- \longrightarrow Re^-$ （酸溶液）

解☞

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e^- \qquad 8e^-+8H^++ReO_4^- \longrightarrow Re^-+4H_2O$$
$$4Zn \longrightarrow 4Zn^{2+}+8e^-$$
$$4Zn+8H^++ReO_4^- \longrightarrow Re^-+4H_2O+4Zn^{2+}$$

15.89 $ClO_2+O_2^{2-} \longrightarrow ClO_2^-$ （碱溶液）

解☞ $e^-+ClO_2 \longrightarrow ClO_2^-$

由于 ClO_2 被还原，所以 O_2 被氧化。

$$O_2^{2-} \longrightarrow O_2+2e^- \qquad 2e^-+2ClO_2 \longrightarrow 2ClO_2^-$$
$$O_2^{2-}+2ClO_3 \longrightarrow 2ClO_2^-+O_2$$

15.90 $Cl_2+IO_3^- \longrightarrow IO_4^-$ （碱溶液）

解 既然碘被氧化，则氯气一定被还原

$$2e^-+Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- \qquad 2OH^-+IO_3^- \longrightarrow IO_4^-+H_2O+2e^-$$

$$Cl_2+2OH^-+IO_3^- \longrightarrow IO_4^-+H_2O+2Cl^-$$

15.91 $V \longrightarrow HV_6O_{17}^{3-}+H_2$ （碱溶液）

解 $6V \longrightarrow HV_6O_{17}^{3-}$

$$33OH^-+6V \longrightarrow HV_6O_{17}^{3-}+16H_2O \qquad 2e^-+2H_2O \longrightarrow H_2+2OH^-$$

$$33OH^-+6V \longrightarrow HV_6O_{17}^{3-}+16H_2O+30e^- \qquad 30e^-+30H_2O \longrightarrow 15H_2+30OH^-$$

合并：$14H_2O+3OH^-+6V \longrightarrow HV_6O_{17}^{3-}+15H_2$

15.92 在题 15.41 中，每消耗 1g H_2O_2 能产生多少体积(STP)的 O_2？

解 $$(1.00\text{g } H_2O_2)\left(\frac{1\text{ mol } H_2O_2}{34.0\text{ g } H_2O_2}\right)\left(\frac{5\text{ mol } O_2}{5\text{ mol } H_2O_2}\right)=0.0294\text{ mol}$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.0294\text{ mol } O_2)(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\text{ K})}{1.00\text{ atm}}=0.659\text{ L}$$

15.93 氧化 100 g $Na_2C_2O_4$ 需要多少克的 $KMnO_4$？

解 反应方程式见题 15.50。

$$(100\text{ g } Na_2C_2O_4)\left(\frac{1\text{ mol } Na_2C_2O_4}{134\text{ g } Na_2C_2O_4}\right)\left(\frac{2\text{ mol } KMnO_4}{5\text{ mol } Na_2C_2O_4}\right)\left(\frac{158\text{ g } KMnO_4}{\text{mol } KMnO_4}\right)=47\text{ g}$$

15.94 浓 H_2SO_4 与 NaBr 反应会产生 SO_2，HBr 和 Br_2，而浓 H_2SO_4 与 NaCl 反应则只生成 HCl，不生成 Cl_2 与 SO_2。(a)写出以上两个反应的化学方程式，并配平；(b)从以上条件出发，判断下面两个反应哪个能够进行？

(i) $Br_2+2NaCl \longrightarrow Cl_2+2NaBr$ (ii) $Cl_2+2NaBr \longrightarrow Br_2+2NaCl$

解 (a) $Br^-+H_2SO_4$(浓) $\longrightarrow HBr+HSO_4^-$

$2Br^-+3H_2SO_4$(浓) $\longrightarrow Br_2+SO_2+2H_2O+2HSO_4^-$

$Cl^-+H_2SO_4$(浓) $\longrightarrow HCl+HSO_4^-$

(b)从上面的方程可知，Br^- 比 Cl^- 更容易被氧化，因此 Cl_2 能氧化 Br^-，而 Br_2 不能氧化 Cl^-。

(ii) $2Br^-+Cl_2 \longrightarrow Br_2+2Cl^-$

15.95 完成并配平下列方程

(a) $Sn^{2+}+H^++NO_3^- \longrightarrow Sn^{4+}+NO$ (b) $Cu+Ag^+ \longrightarrow Ag+Cu^{2+}$

(c) $Cr_2O_7^{2-}+I^- \longrightarrow I_2+Cr^{3+}$ (d) $Zn+H^++NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+}+NH_4^+$

(e) $Br_2+I^- \longrightarrow I_2+Br^-$ (f) $ClO^-+I^- \longrightarrow I_2+Cl^-$

(g) $S_2O_3^{2-}+Ag^+ \longrightarrow Ag+S_4O_6^{2-}$

解 (a) $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}$ $\qquad NO_3^- \longrightarrow NO$

$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}+2e^-$ $\qquad 3e^-+NO_3^- \longrightarrow NO$

$4H^++3e^-+NO_3^- \longrightarrow NO$

$4H^++3e^-+NO_3^- \longrightarrow NO+2H_2O$

$3Sn^{2+} \longrightarrow 3Sn^{4+}+6e^-$ $\qquad 8H^++6e^-+2NO_3^- \longrightarrow 2NO+4H_2O$

$3Sn^{2+}+8H^++2NO_3^- \longrightarrow 3Sn^{4+}+2NO+4H_2O$

(b) $Cu+2Ag^+ \longrightarrow 2Ag+Cu^{2+}$ 电荷必须平衡

(c) $I^- \longrightarrow I_2$ $\qquad Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$

$2I^- \longrightarrow I_2$ $\qquad Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

$2I^- \longrightarrow I_2+2e^-$ $\qquad 6e^-+Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

$14H^++6e^-+Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

$6I^- \longrightarrow 3I_2+6e^-$ $\qquad 14H^++6e^-+Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$

$6I^-+14H^++Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 3Cr^{3+}+3I_2+7H_2O$

(d) $4Zn+10H^++NO_3^- \longrightarrow 4Zn^{2+}+NH_4^++3H_2O$

(e) $Br_2+2I^- \longrightarrow I_2+2Br^-$ (f) $2H^++ClO^-+2I^- \longrightarrow I_2+Cl^-+H_2O$

(g) $2S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow 2Ag + S_4O_6^{2-}$

15.96 完成并配平下面的方程式(在碱溶液中): $Br_2 + IO_3^- \longrightarrow Br^- + IO_4^-$

解 $2OH^- + IO_3^- \longrightarrow IO_4^- + H_2O + 2e^-$ $\quad 2e^- + Br_2 \longrightarrow 2Br^-$

$$2OH^- + IO_3^- + Br_2 \longrightarrow 2Br^- + IO_4^- + H_2O$$

15.97 完成并配平下面的方程式:

(a) $CrO + H_2O \longrightarrow Cr(OH)_2$ (b) $Cr_2O_3 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + H_2O$

(c) $Cr_2O_3 + NaOH \longrightarrow NaCr(OH)_4$ (d) $CrO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$

(e)氧化物中铬的氧化数与该氧化物作为酸酐或碱酐有影响吗?

解 (a) $CrO + H_2O \longrightarrow Cr(OH)_2$ (b) $Cr_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3H_2O$

(c) $Cr_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \longrightarrow 2NaCr(OH)_4$ (d) $CrO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$

(e)铬氧化态越高,则其氧化物的酸性越强。CrO 是碱性的,Cr_2O_3 则是两性化合物,它既可与酸反应又可与碱反应;CrO_3 能与碱反应,它是酸性化合物。

15.98 完成并配平下列方程:

(a) $MnO_4^- + Sn^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Sn^{4+}$ (b) $Mn^{2+} + Sn^{4+} \longrightarrow MnO_4^- + Sn^{2+}$

(c)能够单从所写的方程来判断反应能进行吗?

(d)已知下列反应能够进行,则能判断上面的方程所表示的反应能否进行吗?

$16H^+ + 2MnO_4^- + 10Cl^- \longrightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$ $\quad Sn + 2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$

解 (a) $2MnO_4^- + 16H^+ + 5Sn^{2+} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Sn^{4+}$

(b) $2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Sn^{4+} \longrightarrow 2MnO_4^- + 16H^+ + 5Sn^{2+}$

(c)由于第二个方程仅仅是将第一个方程反过来写。虽然两个方程都可以配平,但这不意味着方程所代表的反应能够进行。(d)已知之中附加的方程表明 MnO_4^- 能将 Cl^- 氧化成 Cl_2、Cl_2 能将 Sn 氧化成 Sn^{4+},所以 MnO_4^- 是一种比 Sn^{4+} 更强的氧化剂,故反应(a)能立刻进行。

15.99 完成并配平下列方程

(a) $S_2O_8^{2-} + I^- \longrightarrow I_3^- + SO_2$ (b) $[CrCl_6]^{3-} + Zn \longrightarrow [ZnCl_4]^{2-} + Cr^{2+}$

(c) $CH_3CHO + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CH_3CO_2H$ (d) H_2SO_4(浓) $+ Br^- \longrightarrow Br_2 + SO_2$

(e) $Br_2 + OH^- \longrightarrow Br^- + BrO_3^-$ (f) $MnO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow MnO_4^- + Mn^{2+}$

(g) $AuCl_4^- + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + AuCl$ (h) $Au(CN)_2^- + Zn \longrightarrow Zn(CN)_4^{2-} + Au$

(i) $NO_2 + H_2O \longrightarrow NO + NO_3^-$ (j) $CrO_4^{2-} + Cu_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 + Cr(OH)_4^-$

解 (a) $8H^+ + S_2O_8^{2-} + 9I^- \longrightarrow 3I_3^- + 2SO_2 + 4H_2O$

(b)
$CrCl_6^{3-} \longrightarrow Cr^{2+}$ $\quad Zn \longrightarrow ZnCl_4^{2-}$

$e^- + CrCl_6^{3-} \longrightarrow Cr^{2+}$ $\quad Zn \longrightarrow ZnCl_4^{2-} + 2e^-$

$e^- + CrCl_6^{3-} \longrightarrow Cr^{2+} + 6Cl^-$ $\quad 4Cl^- + Zn \longrightarrow ZnCl_4^{2-} + 2e^-$

$2e^- + 2CrCl_6^{3-} \longrightarrow 2Cr^{2+} + 12Cl^-$

$$2CrCl_6^{3-} + Zn \longrightarrow ZnCl_4^{2-} + 8Cl^- + 2Cr^{2+}$$

(c) $3CH_3CHO + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3CH_3CO_2H + 4H_2O + 2Cr^{3+}$

(将 CH_3—看作 R,在反应中它的氧化态不变)

(d) $3H_2SO_4$(浓) $+ 2Br^- \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O + 2HSO_4^-$

(e)
$Br_2 \longrightarrow Br^-$ $\quad Br_2 \longrightarrow BrO_3^-$

$Br_2 \longrightarrow 2Br^-$ $\quad Br_2 \longrightarrow 2BrO_3^-$

$2e^- + Br_2 \longrightarrow 2Br^-$ $\quad Br_2 \longrightarrow 2BrO_3^- + 10e^-$

$10e^- + 5Br_2 \longrightarrow 10Br^-$ $\quad 12OH^- + Br_2 \longrightarrow 2BrO_3^- + 10e^-$

$12OH^- + Br_2 \longrightarrow 2BrO_3^- + 10e^- + 6H_2O$

$$12OH^- + 6Br_2 \longrightarrow 10Br^- + 2BrO_3^- + 6H_2O$$

$$6OH^- + 3Br_2 \longrightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$$

(f) $MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^-$

$MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^- + e^-$ $\quad MnO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+}$

$4MnO_4^{2-} \longrightarrow 4MnO_4^- + 4e$　　　$4e^- + MnO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+}$

$$8H^+ + 4e^- + MnO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$8H^+ + 5MnO_4^{2-} \longrightarrow 4MnO_4^- + Mn^{2+} + 4H_2O$$

(g) $AuCl_4^- + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + AuCl + 3Cl^-$

(h) $2Au(CN)_2^- + Zn \longrightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2Au$

(i) $3NO_2 + H_2O \longrightarrow NO + 2NO_3^- + 2H^+$

(j) $2CrO_4^{2-} + 3Cu_2O + 11H_2O \longrightarrow 6Cu(OH)_2 + 2Cr(OH)_4^- + 2OH^-$

15.100 写出下列反应的平衡方程式。假设每个反应中的第二种试剂大大过量。

(a) $H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow$　　　(b) $NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow$

(c) $H_3PO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$　　　(d) $CrO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$

解 (a) $H_3PO_4 + 3NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$

(b) $NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

(c) $2H_3PO_4 + 3Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 6H_2O$　　　(d) $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

15.101 完成并配平下列方程：

(a) $Br^- + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow$　　　(b) $Cu + Cu^{2+} + OH^- \longrightarrow$

(c) $P_4 + OH^- \longrightarrow PH_3 + PHO_3^{2-}$

解 反应(a)和(b)都是歧化反应，它们分别在酸性与碱性溶液中进行[与题 15.99(e)与 15.23(e)比较]。

(a) $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$　　　(b) $Cu + Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O$

(c) $P_4 + 4OH^- + 2H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 2PHO_3^{2-}$

15.102 完成并配平下列方程(碱性条件下)

$$Hg_2(CN)_2 + Ce^{4+} \longrightarrow CO_3^{2-} + NO_3^- + Hg(OH)_2 + Ce^{3+}$$

(a) 假设 $Hg_2(CN)_2$ 中的 C 原子处于-4 价，N 原子处于$+3$ 价；(b) 假设 C 为$+4$ 价，N 为$+5$ 价；(c) 假设 Hg 为$+2$ 价，C 为-4 价；(d) 解释为什么选择不同的氧化态所得结果一样。

解 $Hg_2(CN)_2 \longrightarrow CO_3^{2-} + NO_3^- + Hg(OH)_2$　　$Hg_2(CN)_2 \longrightarrow 2CO_3^{2-} + 2NO_3^- + 2Hg(OH)_2$

(a)如果 C 的氧化态为-4，N 为$+3$，那么 Hg 为$+1$，产物中它们的化合价分别为$+4$，$+5$，$+2$。氧化数升高的总数为 22。(b)如果 C 为$+4$ 价，N 为$+5$ 价，则 Hg 必为-9 价。只有 Hg 被氧化，氧化数升高的总数仍为 22。(很显然 Hg 的氧化态不可能为-9 价，但它仍然可得出相同的氧化数的变化值)(c)如果 Hg 为$+2$，C 为-4，那么 N 必为$+2$，氧化数仍然变化了 22。(d)无论假设哪种氧化数，只要总氧化数为 0，即等于 $Hg_2(CN)_2$ 的电荷数，则相同数目的电子必须加到半反应中。

$$Hg_2(CN)_2 \longrightarrow 2CO_3^{2-} + 2NO_3^- + 2Hg(OH)_2 + 22e^-$$

$$28OH^- + Hg_2(CN)_2 \longrightarrow 2CO_3^{2-} + 2NO_3^- + 2Hg(OH)_2 + 22e^-$$

$$28OH^- + Hg_2(CN)_2 \longrightarrow 2CO_3^{2-} + 2NO_3^- + 2Hg(OH)_2 + 22e^- + 12H_2O$$

$$22Ce^{4+} + 28OH^- + Hg_2(CN)_2 \longrightarrow 2CO_3^{2-} + 2NO_3^- + 2Hg(OH)_2 + 12H_2O + 22Ce^{3+}$$

15.103 完成并配平下列方程，并给出所缺产物中指出来的元素的氧化态。

(a)氧：$H_2O_2 + I_2 \longrightarrow I^- +$　　　(b)氧：$H_2O_2 + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} +$

(c)锰：$MnO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} +$　　　(d)氮：$NO_2 + H_2O \longrightarrow NO +$

解 (a)由于碘被还原，故 H_2O_2 必被氧化，氧化产物为 O_2，其中氧的氧化态为 0。

$$H_2O_2 + I_2 \longrightarrow 2I^- + O_2 + 2H^+$$

(b) Sn^{2+} 被氧化；所以 H_2O_2 必被还原成 H_2O，H_2O 中氧的氧化态为-2

$$2H^+ + H_2O_2 + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2H_2O$$

(c) MnO_4^{2-} 被还原成了 Mn^{2+}，同时它也被氧化成了 Mn(Ⅶ)，因为 H^+ 的氢已处于最高价态。

$$5MnO_4^{2-} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4MnO_4^- + 4H_2O$$

(d) NO_2 发生歧化反应生成 NO 和 NO_3^-，NO_3^- 中 N 为$+5$ 价

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow NO + 2NO_3^- + 2H^+$$

15.104 完成并配平下列方程：

(a)$MnO_4^- + Cr^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + Mn^{2+}$ (b)$CrO_4^{2-} + Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 + Cr(OH)_4^-$

(c)$AuCl_4^- + Zn \longrightarrow Au + Zn^{2+} +$ (d)$Zn + OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} +$

解 (a)$6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O \longrightarrow 5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+$

(b)
$$CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_4^- \qquad Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3$$
$$3e^- + CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_4^- \qquad Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 + e^-$$
$$3e^- + CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_4^- + 4OH^- \qquad OH^- + Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 + e^-$$
$$3e^- + 4H_2O + CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_4^- + 4OH^- \qquad 3OH^- + 3Fe(OH)_2 \longrightarrow 3Fe(OH)_3 + 3e^-$$
$$4H_2O + CrO_4^{2-} + 3Fe(OH)_2 \longrightarrow Cr(OH)_4^- + OH^- + 3Fe(OH)_3$$

(c)$2AuCl_4^- + 3Zn \longrightarrow 2Au + 3Zn^{2+} + 8Cl^-$

(d)$Zn + 2OH^- + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + H_2$

15.105 写出一个方程式来表示在碱溶液中，NH_3 被 O_2 氧化成 NO。在工业 Ostwald 工艺生产硝酸的生产过程中，这个反应在气相中直接发生。解释为什么同一个方程既可表示气相中的直接反应又可表示在碱溶液中发生的反应。

解
$$O_2 \longrightarrow 2OH^- \qquad NH_3 \longrightarrow NO$$
$$4e^- + O_2 \longrightarrow 2OH^- \qquad NH_3 \longrightarrow NO + 5e^-$$
$$4e^- + O_2 \longrightarrow 2OH^- + 2OH^- \qquad 5OH^- + NH_3 \longrightarrow NO + 5e^-$$
$$4e^- + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4OH^- \qquad 5OH^- + NH_3 \longrightarrow NO + 5e^- + 4H_2O$$
$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

只要从已知的反应物可得到同一产物，则不管介质是什么，反应方程式相同。

15.106 完成并配平下列方程：

(a)$Fe(CN)_6^{4-} + H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + CO_2 + NO_3^- + Mn^{2+}$

(b)$Cu_3P + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cu^{2+} + H_3PO_4 + Cr^{3+}$ (c)$H_2SO_4 + I^- \longrightarrow I_2 + H_2S$

解 (a)$Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe^{3+} + 6CO_2 + 6NO_3^-$

氧化数变化的总值为 61(见题 15.102)。

$$Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe^{3+} + 6CO_2 + 6NO_3^- + 61e^-$$
$$Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe^{3+} + 6CO_2 + 6NO_3^- + 61e^- + 60H^+$$
$$30H_2O + Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe^{3+} + 6CO_2 + 6NO_3^- + 61e^- + 60H^+$$
$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5Fe(CN)_6^{4-} + 188H^+ + 61MnO_4^- \longrightarrow 5Fe^{3+} + 30CO_2 + 30NO_3^- + 61Mn^{2+} + 94H_2O$$

(b)
$$Cu_3P \longrightarrow 3Cu^{2+} + H_3PO_4$$
$$Cu_3P \longrightarrow 3Cu^{2+} + H_3PO_4 + 11e^-$$
$$4H_2O + Cu_3P \longrightarrow 3Cu^{2+} + H_3PO_4 + 11e^- + 5H^+$$
$$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$6Cu_3P + 124H^+ + 11Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 18Cu^{2+} + 6H_3PO_4 + 22Cr^{3+} + 53H_2O$$

(c)$H_2SO_4 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + SO_2 + 2H_2O$

15.107 硝酸氧化硫化磷(Ⅲ)，产物中有 NO,SO_2，写出反应的方程式并配平。

解 $3P_4S_6 + 44H^+ + 44NO_3^- \longrightarrow 44NO + 12H_3PO_4 + 18SO_2 + 4H_2O$

15.108 氰根离子可被强氧化剂氧化成 NO_3^-,CO_2 或 CO_3^{2-}，这取决于反应混合物溶液的酸度。硝酸是一种强氧化剂，可被中等强度的还原剂还原成 NO 和其他别的产物。写出硝酸和氰化钾反应的方程，并配平。如果这个反应能发生，应注意哪些安全问题?

解
$$15H_2O + 3CN^- \longrightarrow 3CO_2 + 3NO_3^- + 30e^- + 30H^+$$
$$30e^- + 40H^+ + 10NO_3^- \longrightarrow 10NO + 20H_2O$$
$$3CN^- + 10H^+ + 7NO_3^- \longrightarrow 5H_2O + 3CO_2 + 10NO$$

H^+ 与 CN^- 反应生成 HCN,HCN 有剧毒，可致命，只有当强氧化性酸在 HCN 逸出之前将 CN^- 氧化，反应中才不会生成 HCN。

15.109 若反应物与产物已知，则任何反应都可用以下方法配平：

(1) 先用字母或其他符号作为每个化学式任意系数写出方程。

(2) 同一元素在等式两边的原子数相同，根据这一点写出系数关系式。

(3) 给出一个系数的值，然后根据隐含的关系式得出其他系数的值，例如下面未配平的方程中各字母系数间有如下关系：

$$aKMnO_4+bKCl+cH_2SO_4 \longrightarrow dCl_2+eMnSO_4+fH_2O+gK_2SO_4$$

$a=e, 2b=d, c=f=e+g=4a, a+b=2g$，如果 $a=10$，则 $e=10, c=f=40, g=30, b=50, d=25$。各值均除以 5，得最小的整数比为 $a:b:c:d:e:f:g=2:10:8:5:2:8:6$，所以配平后的方程为

$$2KMnO_4+10KCl+8H_2SO_4 \longrightarrow 5Cl_2+2MnSO_4+8H_2O+6K_2SO_4$$

用这种方法配平下列方程

(a) $KIO_3+KI+H_2SO_4 \longrightarrow KI_3+K_2SO_4+H_2O$

(b) $Pb(N_3)_2+Co(MnO_4)_3 \longrightarrow CoO+MnO_2+Pb_3O_4+NO$

(c) $KOH+K_4Fe(CN)_6+Ce(NO_3)_4 \longrightarrow Fe(OH)_3+Ce(OH)_3+K_2CO_3+KNO_3+H_2O$

解答　(a) $aKIO_3+bKI+cH_2SO_4 \longrightarrow dKI_3+eK_2SO_4+fH_2O$

$a+b=d+2e$　（使两边的 K 平衡）

$a+b=3d$　（使两边的 I 平衡）

$c=e=f$　（使两边的 H 和 S 分别平衡）

$3a+4c=4e+f$　（使两边的 O 平衡）

合并后两个等式，得 $3a=f$，令 $a=1$ 则 $c=e=f=3$

将前两个等式相减得 $d=e=3$ 故 $b=3\times3-1=8$。完整的方程式为

$$KIO_3+8KI+3H_2SO_4 \longrightarrow 3KI_3+3K_2SO_4+3H_2O$$

(b) $30Pb(N_3)_2+44Co(MnO_4)_3 \longrightarrow 132MnO_2+44CoO+180NO+10Pb_3O_4$

(c) $258KOH+K_4Fe(CN)_6+61Ce(NO)_4 \longrightarrow 61Ce(OH)_3+Fe(OH)_3+36H_2O+6K_2CO_3+250KNO_3$

15.110　完成并配平下列方程：

$$Bi(OH)_3+SnO_2^{2-} \longrightarrow Bi+SnO_3^{2-}\quad（碱性溶液）$$

解答　$3e^-+Bi(OH)_3 \longrightarrow Bi+3OH^-$　　$2OH^-+SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-}+H_2O+2e^-$

$$2Bi(OH)_3+3SnO_2^{2-} \longrightarrow 3SnO_3^{2-}+3H_2O+2Bi$$

15.111　配平 $MnO_2+H_2O_2 \longrightarrow MnO_4^-+H_2O$

解答　$4OH^-+MnO_2 \longrightarrow MnO_4^-+2H_2O+3e^-$　　$2e^-+H_2O_2 \longrightarrow 2OH^-$

$8OH^-+2MnO_2 \longrightarrow 2MnO_4^-+4H_2O+6e^-$　　$6e^-+3H_2O_2 \longrightarrow 6OH^-$

$$2OH^-+2MnO_2+3H_2O_2 \longrightarrow 2MnO_4^-+4H_2O$$

15.112　完成并配平下列方程：

(a) $Fe(CN)_6^{3-}+Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+}+Cr^{3+}+CO_2+NO_3^-$

(b) $Cr(OH)_4^-+MnO_4^- \longrightarrow MnO_2+CrO_4^{2-}$

解答　(a)　$Fe(CN)_6^{3-}+30H_2O \longrightarrow Fe^{3+}+6CO_2+6NO_3^-+60e^-+60H^+$

$140H^++60e^-+10Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 20Cr^{3+}+70H_2O$

$$Fe(CN)_6^{3-}+80H^++10Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+}+6CO_2+6NO_3^-+20Cr^{3+}+40H_2O$$

(b)　$4OH^-+Cr(OH)_4^- \longrightarrow CrO_4^{2-}+3e^-+4H_2O$

$2H_2O+3e^-+MnO_4^- \longrightarrow MnO_2+4OH^-$

$$MnO_4^-+Cr(OH)_4^- \longrightarrow CrO_4^{2-}+2H_2O+MnO_2$$

15.113　完成并配平下列方程：

(a) $MnO_4^-+Cl^- \longrightarrow Cl_2+Mn^{2+}$　　(b) $Mn(OH)_2+MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$

解答　(a)　$5e^-+MnO_4^-+8H^+ \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$

$$\begin{array}{r} 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e \\ \hline 2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2 \end{array}$$

(b)

$$\begin{array}{r} Mn(OH)_2 + 6OH^- \longrightarrow MnO_4^{2-} + 4e^- + 4H_2O \\ 4e^- + 4MnO_4^- \longrightarrow 4MnO_4^{2-} \\ \hline 4MnO_4^- + Mn(OH)_2 + 6OH^- \longrightarrow 5MnO_4^{2-} + 4H_2O \end{array}$$

15.114 H_2SO_4 可作为氧化剂、脱水剂和酸。指出下列方程中，H_2SO_4 分别是做哪种试剂？

(a)$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H_2SO_4(浓)} 6C + 6H_2O$

(b)$5H_2SO_4$(浓)$+ 4Zn \longrightarrow H_2S + 4Zn^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H_2O$

(c)H_2SO_4(稀)$+ Zn \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 + SO_4^{2-}$

(d)H_2SO_4(稀)$+ ZnCO_3 \longrightarrow Zn^{2+} + CO_2 + SO_4^{2-} + H_2O$

解 (a)脱水剂(它脱去 $C_6H_{12}O_6$ 中的 H_2O)；(b)氧化剂(它被还原成了 H_2S)；(c)既是酸又是氧化剂(大多数强酸均能与金属如 Zn 反应放出 H_2，除非酸分子的其他部分是更易被还原的)；(d)酸。

15.3 氧化还原计算

15.115 (a)配平下面的方程，已知反应发生在酸性溶液中。

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

(b)已知 MnO_4^- 的浓度为 0.2000mol/L，求与 50.0mL 0.1000mol/L 的 $C_2O_4^{2-}$ 溶液反应需多少体积的 MnO_4^- 溶液？

解 (a)

$$\begin{array}{r} MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 \\ 8H^+ + 5e^- + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^- \\ \hline 16H^+ + 2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2 \end{array}$$

(b)$(50.0\ mL)\left(\frac{0.100\ mmol\ C_2O_4^{2-}}{mL}\right)\left(\frac{2\ mmol\ MnO_4^-}{5\ mmol\ C_2O_4^{2-}}\right) = 2.00\ mmol\ MnO_4^-$

$$\frac{2.00\ mmol}{0.200\ mol/L} = 10.0\ mL$$

15.116 24.0 g K_2CrO_4 可将多少克 N_2H_4 氧化成 N_2，而它自身被还原成 $Cr(OH)_4^-$？

解 配平的方程为 $4H_2O + 3N_2H_4 + 4CrO_4^{2-} \longrightarrow 3N_2 + 4Cr(OH)_4^- + 4OH^-$

$$(24.0\ g\ K_2CrO_4)\left(\frac{1\ mol\ K_2CrO_4}{194.2\ g\ K_2CrO_4}\right)\left(\frac{3\ mol\ N_2H_4}{4\ mol\ CrO_4^{2-}}\right) = (0.0927\ mol\ N_2H_4)\left(\frac{32.0\ g}{mol}\right) = 2.97\ g$$

15.117 10.0 g $KMnO_4$ 与 1.07mol $FeCl_2$ 和 3.00mol/L 的 HCl 500mL 反应可得到多少摩尔的 $FeCl_3$？已知还原产物为 $MnCl_2$。

解

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$(10.0\ g\ KMnO_4)\left(\frac{1\ mol}{158.0\ g}\right) = 0.0633\ mol\ MnO_4^-$$

$$(0.0633\ mol\ MnO_4^-)\left(\frac{5\ mol\ Fe^{2+}}{mol\ MnO_4^-}\right) = 0.316\ mol\ Fe^{2+}\quad 参加反应$$

$$(0.0633\ mol\ MnO_4^-)\left(\frac{8\ mol\ H^+}{mol\ MnO_4^-}\right) = 0.506\ mol\ H^+\quad 参加反应$$

现有 1.07 mol Fe^{2+} 和 $(0.500\ L)\left(\frac{3.00\ mol}{L}\right) = 1.50\ mol\ H^+$，都过量，$MnO_4^-$ 是限量试剂，最终产生 0.316 mol Fe^{3+}。

15.118 H_2O_2 可很快地被 Sn^{2+} 还原，产物为 Sn^{4+} 与 H_2O。在室温下 H_2O_2 能缓慢的分解得到 O_2 和 H_2O。在 20℃ 和 1atm 下，200g 质量分数为 10.0% 的 H_2O_2 溶液与 100.0mL 2.00mol/L 的 Sn^{2+} 反应。当混合液放置至不再发生反应为止，问可产生多少体积的 O_2？

解 ☞
$$2H^+ + H_2O_2 + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2H_2O$$

$$(100.0\ mL)(2.00\ M) = (200\ mmol\ Sn^{2+})\left(\frac{1\ mmol\ H_2O_2}{mmol\ Sn^{2+}}\right) = 200\ mmol\ H_2O_2$$

$$(200\ g\ 样品)\left(\frac{10.0\ g\ H_2O_2}{100\ g\ 样品}\right)\left(\frac{1\ mol\ H_2O_2}{34.0\ g\ H_2O_2}\right) = 0.588\ mol\ H_2O_2$$

H_2O_2(初始量)$-H_2O_2$(被 Sn^{2+} 还原的量)$=H_2O_2$(剩余量)

$$(588\ mmol) - (200\ mmol) = 388\ mmol$$

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \quad (388\ mmol\ H_2O_2)\left(\frac{1\ mmol\ O_2}{2\ mmol\ H_2O_2}\right) = 194\ mmol\ O_2$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.194\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(293\ K)}{1.00\ atm} = 4.67\ L$$

15.119 将 20.00mL 1.000mol/L 的 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+}，用滴定法测得需消耗 40.05mL 1.000mol/L的 Ce^{4+}，问 Ce 在还原产物中的氧化态是多少？

解 ☞
$$(40.05\ mL)\left(\frac{1.00\ mmol}{mL}\right) = 40.0\ mmol\ Ce^{4+}$$

$$(20.00\ mL)\left(\frac{1.00\ mmol}{mL}\right) = 20.0\ mmol\ Sn^{2+}$$

$$(20.00\ mmol\ Sn^{2+})\left(\frac{2\ mmol\ e}{mmol\ Sn^{2+}}\right) = 40.0\ mmol\ e^-$$

Ce^{4+} 的物质的量与 e^- 的相等，因此还原 1 mol Ce^{4+} 需 1mol 电子：$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$，Ce 氧化数的变化值与电子的物质的量相等，产物是 Ce^{3+}。

15.120 12.53mL、0.05093mol/L 的 SeO_2 与 25.52mL，0.1000mol/L 的 $CrSO_4$ 反应，Cr^{2+} 被氧化为 Cr^{3+}。那么此反应中 Se 转化为什么氧化态？

解 ☞
$$SeO_2: (12.53\ mL)\left(\frac{0.05093\ mmol}{mL}\right) = 0.6382\ mmol\ SeO_2$$

$$CrSO_4: (25.52\ mL)\left(\frac{0.1000\ mmol}{mL}\right) = 2.552\ mmol\ Cr^{2+}$$

$$Cr^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + e^- \quad (2.552\ mmol\ Cr^{2+})\left(\frac{1\ mmol\ e}{mmol\ Cr^{2+}}\right) = 2.552\ mmol\ e^-$$

$$\frac{2.552\ mmol\ e^-}{0.6382\ mmol\ SeO_2} = 3.999\ mmol\ e^-/mmol\ SeO_2$$

1mol SeO_2 需 4mol 电子，所以 Se^{IV} 被还原成 Se^0

15.121 如果在盐酸溶液中 100.0g $KMnO_4$ 与 100.0 g P_4O_6 反应生成 H_3PO_4 和 $MnCl_2$，确定什么试剂过量及过量多少？

解 ☞
$$(100.0\ g\ KMnO_4)\left(\frac{1\ mol\ KMnO_4}{158.0\ g\ KMnO_4}\right) = 0.6329\ mol\ KMnO_4$$

$$(100.0\ g\ P_4O_6)\left(\frac{1\ mol\ P_4O_6}{219.9\ g\ P_4O_6}\right) = 0.4548\ mol\ P_4O_6$$

$$24H^+ + 18H_2O + 8MnO_4^- + 5P_4O_6 \longrightarrow 20H_3PO_4 + 8Mn^{2+}$$

$$(0.6329\ mol\ MnO_4^-)\left(\frac{5mol\ P_4O_6}{8\ mol\ MnO_4^-}\right) = 0.3956\ mol\ P_4O_6(剩余量)$$

所以 P_4O_6 过量，过量 0.4548－0.3956＝0.0592 mol

$$(0.0592\ mol)\left(\frac{219.9\ g}{mol}\right) = 13.0\ g$$

15.122 如果 10.00g V_2O_5 在酸中溶解并被金属 Zn 还原成 V^{2+}，则加入多少摩尔的 I_2 可将 V^{2+} 氧化成 V^{IV}？

解 ☞
$$(10.00\ g\ V_2O_5)\left(\frac{1\ mol\ V_2O_5}{181.1\ g\ V_2O_5}\right) = 0.05498\ mol\ V_2O_5$$

$$6e^- + 10H^+ + V_2O_5 \longrightarrow 2V^{2+} + 5H_2O$$

$$(0.05498\ mol\ V_2O_5)\left(\frac{2\ mol\ V^{2+}}{mol\ V_2O_5}\right) = 0.1100\ mol\ V^{2+}$$

$$H_2O + V^{2+} + I_2 \longrightarrow 2I^- + VO^{2+} + 2H^+$$

$$(0.1100\ mol\ V^{2+})\left(\frac{1\ mol\ I_2}{mol\ V^{2+}}\right) = 0.1100\ mol\ I_2$$

15.123 多少克的 $K_2Cr_2O_7$ 可与过量的草酸作用，在 1.07atm，75℃时生成 5.00L CO_2 气体？已知 $Cr_2O_7^{2-}$ 的还原产物为 Cr^{3+}。

解 ☞

$$8H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 3H_2C_2O_4 \longrightarrow 6CO_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.07\ \text{atm})(5.00\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(348\ \text{K})} = 0.187\ \text{mol}\ CO_2$$

$$(0.187\ \text{mol}\ CO_2)\left(\frac{1\ \text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}}{6\ \text{mol}\ CO_2}\right) = 0.0312\ \text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}$$

$$(0.0312\ \text{mol}\ K_2Cr_2O_7)\left(\frac{294.2\ \text{g}\ K_2Cr_2O_7}{\text{mol}\ K_2Cr_2O_7}\right) = 9.18\ \text{g}$$

15.124 在酸溶液中，10.00g Cu_2S 和 CuS 的混合物与 200mL 0.7500mol/L 的 MnO_4 反应生成了 SO_2，Cu^{2+} 和 Mn^{2+}。SO_2 气体逸出，剩余的 MnO_4 恰好与 175.0mL 浓度为 1.000mol/L的 Fe^{2+}溶液作用。写出所有反应的化学方程式，并配平，计算原始混合物中 CuS 的质量分数。

解 ☞ 现有：(200.0 mL)(0.7500 mmol MnO_4^- /mL)=150.0 mmol MnO_4

$$8H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{2+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

由题意知，过量的 MnO_4^- 有

$$(175.0\ \text{mL})(1.000\ \text{mol/L}\ Fe^{2+})\left(\frac{1\ \text{mmol}\ MnO_4^-}{5\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}\right) = 35.0\ \text{mmol}\ MnO_4^-$$

故开始时消耗 MnO_4^- 115.0 mmol。

$$44H^+ + 8MnO_4 + 5Cu_2S \longrightarrow 10Cu^{2+} + 5SO_2 + 8Mn^{2+} + 22H_2O$$

$$28H^+ + 6MnO_4^- + 5CuS \longrightarrow 5Cu^{2+} + 5SO_2 + 6Mn^{2+} + 14H_2O$$

设 CuS 为 x 克，则 Cu_2S 为$(10.0-x)$克，它们的物质的量分别$(x/95.606)$mol CuS，$[(10.0-x)/159.15]$ mol Cu_2S

与 CuS 反应的 MnO_4^- $\left(\frac{x}{95.606}\ \text{mol CuS}\right)\left(\frac{6\ \text{mol}\ MnO_4^-}{5\ \text{mol CuS}}\right) = 0.01255x$ mol

与 Cu_2S 反应的 MnO_4^- $\left(\frac{10.0-x}{159.15}\ \text{mol}\ Cu_2S\right)\left(\frac{8\ \text{mol}\ MnO_4^-}{5\ \text{mol}\ Cu_2S}\right) = 0.1005-0.01005x$ mol

$$(0.1005-0.01005x)+0.01255x=0.115$$

$x=5.79$ g CuS　　$10.0-x=4.21$ g Cu_2S　　CuS 的质量分数为 57.9%。

15.125 思考下列方程

$$H_2O_2 + Sn^{4+} \longrightarrow Sn^{2+} + O_2 + 2H^+$$

$$3H_2O_2 + Sn^{4+} \longrightarrow Sn^{2+} + 2O_2 + 2H_2O + 2H^+$$

这两个完整的平衡的化学方程式是否说明了 H_2O_2 与 Sn^{4+} 反应物质的量的比例不同决定产物的不同吗？还是另有解释？如果有，写出一个方程来说明你的理由。

解 ☞ 第二个方程是将第一个方程与 $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2$ 相加得到的，两个反应不能写成一个方程。

15.126 6.000g 样品中含有 Fe_3O_4，Fe_2O_3 及惰性材料。用过量的 KI 酸溶液处理后，所有的 Fe 元素均被还原成 Fe^{2+}。将此溶液稀释到 50.00mL，取出 10.00mL 试样，其中的 I_2 可被 5.500mL1.00mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，产物为 $S_4O_6^{2-}$。另取 25.00mL 试样，提取出其中碘，然后在剩下的溶液中用 1.000mol/L 的 MnO_4^- 硫酸溶液滴定其中的 Fe^{2+}，消耗此 MnO_4^- 硫酸溶液 3.20mL。试求原混合物中 Fe_3O_4 与 Fe_2O_3 的质量分数分别是多少？

解 ☞

$$Fe_3O_4 + 8H^+ + 2I^- \longrightarrow 3Fe^{2+} + I_2 + 4H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2 + 3H_2O$$

在 10.00mL 试样中，碘氧化了

$$(5.500\ \text{mL})(1.000\ \text{mol/L}\ Na_2S_2O_3) = 5.500\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3$$

故有

$$(5.500\ \text{mmol}\ S_2O_3^{2-})\left(\frac{1\ \text{mmol}\ I_2}{2\ \text{mmol}\ S_2O_3^{2-}}\right)=2.750\ \text{mmol}\ I_2$$

在 50.00 mL 试样中，就有 13.75 mmol I_2。

25.00 mL 试样中，所有的铁都被还原了。

$$(3.20\ \text{mL})(1.000\ \text{mmol/mL}\ MnO_4^-)=3.20\ \text{mmol}\ MnO_4^-$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$(3.20\ \text{mmol}\ MnO_4^-)\left(\frac{5\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mmol}\ MnO_4^-}\right)=16.0\ \text{mmol}\ Fe^{2+}$$

由于 25.00 mL 溶液中有 16.0 mmolFe^{2+}，故50.00mL溶液中有 32.0 mmol Fe^{2+}。设 Fe_3O_4 为 x mmol，Fe_2O_3 为 y mmol 则

$$3x+2y=32.0\ \text{mmol}$$

$$x+y=13.75\ \text{mmol}$$

$$x=4.50\ \text{mmol}\ Fe_3O_4=1.04\ \text{g}\ Fe_3O_4，或\ 17.4\%$$

$$y=9.25\ \text{mmol}\ Fe_2O_3=1.48\ \text{g}\ Fe_2O_3，或\ 24.6\%$$

15.127 在题 15.36 中，100 g $KMnO_4$ 可反应生成多少克 Cl_2？

解 只要将反应方程式配平，这个求质量的问题的解法与其他求质量的问题一样。方程表明 2mol $KMnO_4$ 可反应得到 5mol Cl_2。我们可以直接从离子方程式出发来解这个问题，离子方程式已表明 $2MnO_4^-$ 产生 5 分子的 Cl_2，故我们只需知道 $2MnO_4^-$ 的化学当量。也就是说答案是

$$x\ \text{g}\ Cl_2=(100\ \text{g}\ KMnO_4)\left(\frac{1\ \text{mol}\ KMnO_4}{158\ \text{g}\ KMnO_4}\right)\left(\frac{5\ \text{mol}\ Cl_2}{2\ \text{mol}\ KMnO_4}\right)\left(\frac{70.9\ \text{g}\ Cl_2}{1\ \text{mol}\ Cl_2}\right)=112\ \text{g}\ Cl_2$$

15.128 将 10.00mL 1.000mol/L 的 Sn^{2+}滴定成 Sn^{4+}需用 40.00mL 0.5000mol/L 的 Ce^{4+}，问 Ce^{4+}的还原产物氧化态是多少？

解

$$(40.00\ \text{mL})(0.5000\ \text{mmol/mL})=20.00\ \text{mmol}\ Ce^{4+}$$

$$(10.00\ \text{mL})(1.000\ \text{mmol/mL})=10.00\ \text{mmol}\ Sn^{2+}$$

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$$

$$(10.00\ \text{mmol}\ Sn^{2+})\left(\frac{2\ \text{mmol}\ e^-}{\text{mmol}\ Sn^{2+}}\right)=20.00\ \text{mmol}\ e \qquad \frac{20.00\ \text{mmol}\ e^-}{20.00\ \text{mmol}\ Ce^{4+}}=\frac{1\ \text{mol}\ e}{\text{mol}\ Ce^{4+}}$$

$$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$$

15.129 40mL 经酸化后浓度为 0.4000mol/L 的 Fe^{2+}离子溶液用 $KMnO_4$ 溶液精确滴定。加入 32.00mL $KMnO_4$ 溶液后，再滴入一滴则溶液变为紫色。计算 $KMnO_4$ 溶液的浓度。

解 发生的反应为 $8H^+ + 5Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

Fe^{2+}的物质的量为(40.00mL)(0.4000 mmol/mL)=16.00 mmol Fe^{2+}。

故 MnO_4^- 的物质的量为

$$(16.00\ \text{mmol}\ Fe^{2+})\left(\frac{1\ \text{mmol}\ MnO_4^-}{5\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}\right)=3.200\ \text{mmol}\ MnO_4^-$$

所以 MnO_4^- 的浓度为

$$\frac{3.200\ \text{mmol}}{32.00\ \text{mL}}=0.1000\ \text{mol/L}\ MnO_4^-$$

第16章 其他浓度单位

16.1 酸碱反应中的当量浓度[1]

16.1 关于当量的定义，在酸碱反应和氧化-还原反应中有何不同?

解答 酸碱反应中的1当量是指能与1 mol H^+ 反应或能释放出1 mol H^+ 的物质的量；氧化-还原反应中的1当量是指可与1 mol电子反应或可释放1 mol电子的物质的量。

16.2 当试剂1与试剂2都参与一个化学反应时，试解释为什么 V_1N_1 = V_2N_2 是正确的，而 V_1M_1[2] $=V_2M_2$ 是错误的?

解答 第一个等式可归纳为：当量1=当量2，这个等式对于同一化学反应中任何两种试剂都是适用的。第二个等式即为 $n_1=n_2$，只有当平衡的方程式中试剂前的系数相同时才成立(第二个等式对于稀溶液问题或者摩尔系数相同的任何问题也都是成立的)。

16.3 多少体积0.232N[3]的溶液中含有：(a)3.17毫当量的溶质；(b)6.5当量的溶质?

解答 (a) $(3.17\ \text{meq})\left(\frac{1\ \text{mL}}{0.232\ \text{meq}}\right)=13.7\text{mL}$ (b) $(6.5\ \text{eq})\left(\frac{1\ \text{L}}{0.232\ \text{eq}}\right)$ 28.0 L

16.4 计算下列各溶液的当量浓度：

(a)7.88g/L的 HNO_3 溶液；(b)26.5g/L的 Na_2CO_3 溶液(若酸化可得到 CO_2 气体)。

解答 (a) HNO_3 的质量当量=分子量=63.02g/eq

$$N=\text{当量浓度}=\frac{(7.88\ \text{g})/(63.2\text{g/eq})}{\text{L}}=0.1251\text{eq/L}=0.1251\ \text{N}$$

(b) Na_2CO_3 的质量当量=1/2 (分子量)= $\left(\frac{1}{2}\right)(106.0)=53.0$

$$N=\frac{(26.5\ \text{g})/(53.0\ \text{g/eq})}{1.00\ \text{L}}=0.500\ \text{N}$$

16.5 60mL 4.0N的溶液中有(a)几个当量(eq)和(b)几个毫当量(meq)的溶质?

解答 (a)当量数=(体积)×(当量浓度)=(0.060L)(4.0q/L)=0.24eq

(b)(0.24eq)(1000meq/eq)=240meq

·另一种解法为：毫当量数=(体积)×(当量浓度)=(60 mL)(4.0 meq/mL)=240meq

16.6 在下列溶液中分别包含多少当量的溶质：(a)1 L 2N的溶液；(b)1L 0.5N的溶液；(c)0.5L 0.2N的溶液?

解答 1当量浓度的溶液是指在1L溶液中含有1当量的溶质。

(a)1L 2N的溶液含有2当量溶质；(b)1L 0.5N的溶液含有0.5当量的溶质；(c)0.5L 0.2N的溶液含有0.1当量的溶质。

16.7 0.300 mol/L的 H_3PO_3 溶液在下列反应中的当量浓度为多少?

$$H_3PO_3+2OH^-\longrightarrow HPO_3^{2-}+2H_2O$$

解答 由方程式知每摩尔 H_3PO_3 的当量为2，则 H_2PO_3 的当量浓度为

$$\left(\frac{0.300\ \text{mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{2\ \text{eq}}{\text{mol}}\right)=0.600\ \text{N}$$

16.8 试计算向250mL 1.25N的溶液中加水，使它的当量浓度变成0.500N时，需加多少体积的水(忽略体积变化)?

解答

$$V_2=\frac{N_1V_1}{N_2}=\frac{(1.25\ \text{N})(250\ \text{mL})}{0.500\ \text{N}}=625\ \text{mL}$$

---

1) 非法定物理量，已禁用。为保持原书风格，中译本保留了这种用法。——译者注

2) 按新的国家标准，溶质B的物质的量浓度符号为“c_B”。为保持原书风格，中译本保留了这种用法。——译者注

3) 当量浓度的单位符号，已禁用。为保持原书风格，中译本保留了这种用法。——译者注

增加的体积为 $V_2-V_1=625\text{mL}-250\text{mL}=375\text{mL}$(当液体混合时,最终的体积并不一定等于原来几种液体体积的简单相加之和。但稀的水溶液间彼此混合或加入一些水,最终的体积近似于原来各体积之和)

16.9 多少体积的 12.0N HCl 与 3.00N HCl 混合才能得到 1.00L 6.00N 的 HCl 溶液?

解

$$(1.00\ \text{L})\left(\frac{6.00\ \text{eq}}{\text{L}}\right)=6.00\ \text{eq}$$

设浓盐酸的体积为 x L,则稀盐酸的体积为$(1.00-x)$。

$$(x)\left(\frac{12.0\ \text{eq}}{\text{L}}\right)+(1.00-x)\left(\frac{3.00\ \text{eq}}{\text{L}}\right)=6.00\ \text{eq}$$

$x=0.333$ L(浓盐酸)　　$1-x=0.667$ L (稀盐酸)

16.10 分别将多少体积的 N/2 HCl 与 N/10 HCl 相混,才能得到 2.0L 的 N/5 HCl?

解 设 N/2 HCl 体积为 x,则 N/10 HCl 体积为$(2.0-x)$

N/5 HCl 的当量数=N/2 HCl 的当量数 + N/10 HCl 的当量数,即

$$(2.0\ \text{L})\left(\frac{1}{5}\text{N}\right)=(x)\left(\frac{1}{2}\text{N}\right)+(2.0\ \text{L}-x)\left(\frac{1}{10}\text{N}\right)$$

解之得 $x=0.50$ L,于是分别需要 0.50 L 的 N/2 和 1.5L 的 N/10。

16.11 已知 40.0mL 某 H_3PO_4 溶液可中和 120mL 0.531N 的 NaOH 溶液,试求此 H_3PO_4 溶液的当量浓度。

解 两溶液恰好相反应,则 $V(H_3PO_4)\times N(H_3PO_4)=V(NaOH)\times N(NaOH)$

$(40.0\text{ml})\times N(H_3PO_4)=120\text{mL}\times 0.531\text{N}$

所以 $N(H_3PO_4)=\dfrac{(120\ \text{mL})(0.531\ \text{N})}{40.0\ \text{mL}}=1.59\ \text{N}$

注意:在这个问题中,我们不必知道 H_3PO_4 中到底是有 1 个、2 个还是 3 个 H^+ 参与了反应,当量浓度是由与已知浓度的碱发生反应的酸决定的。因此不管是与哪一种强碱在类似的条件下反应,磷酸的当量浓度都是 1.59N。但是如果想求酸的摩尔浓度,则必须知道反应中有几个氢被中和了。

如果是在这种情况下,即一种物质有几个不同的当量质量,则由某种反应决定的当量浓度可能与别的反应中的当量浓度不同。

16.12 中和 30mL 4.0N 的 HCl 溶液需 6.0N 的 NaOH 溶液多少毫升?

解

$V(HCl)\times$(HCl 的当量浓液)$=V(NaOH)\times$(NaOH 的当量浓度)

$$(30\ \text{mL})(4.0\ \text{N})=V(NaOH)(6.0\ \text{N})\qquad V(NaOH)=\frac{(30\ \text{mL})(4.0\ \text{N})}{6.0\ \text{N}}=20\ \text{mL}$$

16.13 (a)中和含有 2.50g NaOH 的溶液需 5.00N 的 H_2SO_4 溶液多少体积?
(b)需要多少是纯的 H_2SO_4 呢?

解 (a)1 当量的 H_2SO_4 与 1 当量的 NaOH 完全反应,NaOH 的当量质量与分子量相等为 40.0g/mol。2.50gNaOH 的当量数$=\dfrac{2.50\text{g}}{40.0\text{g/eq}}=0.065$ eq NaOH

故需 0.0625eq 的 H_2SO_4

$$(0.0625\ \text{eq})\left(\frac{1\ \text{L}}{5.00\ \text{eq}}\right)=0.0125\ \text{L}=12.5\ \text{mL 的 }5.00\ \text{N 溶液}$$

(b)H_2SO_4 的当量质量=1/2 (分子量) $=\dfrac{1}{2}(98.08)=49.04\text{g/eq}$

需要的 H_2SO_4 质量$=(0.0625\ \text{eq})(49.04\ \text{g/eq})=3.07\ \text{g}$

16.14 将 0.250g 固体酸溶解于水中,恰好可被 40.0mL0.125N 的碱中和,试求酸的当量质量为多少?

解 碱的当量数$=(40.0\ \text{mL})(0.125\ \text{meq/mL})=5.00$ meq

酸的当量数=碱的当量数=5.00 meq

酸的当量质量$=\dfrac{250\ \text{mg}}{5.00\ \text{meq}}=50.0\ \text{mg/meq}=50.0\ \text{g/eq}$

16.15 48.4mL 的某 HCl 溶液需 1.240g 纯的 $CaCO_3$ 才能完全中和,试求此盐酸的当量浓

度。

解 每个 CO_3^{2-} 需 2 个 H^+ 中和：$CO_3^{2-}+2H^+ \rightarrow CO_2+H_2O$。故 $CaCO_3$ 的当量质量为分子量的一半，即 50.05g/eq。

1.240g$CaCO_3$ 的当量数 $=\frac{1.240\ g}{50.05\ g/eq}=0.0248\ eq\ CaCO_3$

所以 48.4 mL 酸溶液中含有 0.0248eqHCl，1.000L 酸溶液中则含有

$$\frac{1000}{48.4}(0.0248)=0.512\ eq\ HCl$$

则酸的当量浓度为 0.512N

16.16 已知 50.0mL 的 Na_2CO_3 溶液恰好与 56.3mL 0.102N 的 HCl 溶液完全中和。问如果在过量的某 $CaCl_2$ 溶液中加入 100mL，这种 Na_2CO_3 溶液将得到多少克 $CaCO_3$ 沉淀？

解 56.3mL HCl 溶液中含(56.3mL)(0.102meq/mL)=5.74meqHCl。

故 50.0mL Na_2CO_3 溶液中含有 5.74meq Na_2CO_3，100mL 溶液含有 2(5.74)=11.48meq Na_2CO_3。由于一个 CO_3^{2-} 中和 2 个 H^+，而 1meq 的 Na_2CO_3 中含有 1/2 mmol 的 CO_3^{2-}，则

CO_3^{2-} 的体积=1/2(11.48)=5.74mmol

$CaCO_3$ 沉淀的物质的量等于 CO_3^{2-} 物质的量，又因 $CaCO_3$ 的分子量为 100g/mol，所以

5.74mmol$CaCO_3$ 的质量=5.74(mmol)×100(mg/mmol)=575mg=0.575g

16.17 需用多少体积密度为 1.84g/cm³、质量分数为 98%的浓硫酸才能配制成(a)1.00L 标准溶液；(b) 1.00L 3.00N 的溶液；(c)200cm³ 0.500N 的溶液？（酸碱中和完全）

解 H_2SO_4 的当量质量 =(1/2)×(分子量)=1/2×98.1=49.0g/eq

1.00L 浓硫酸中含有 H_2SO_4 为(0.980)×1000cm³×1.84g/cm³=1800g，其当量浓度为：

$$\frac{1800\ g\ H_2SO_4/L}{49.0\ g\ H_2SO_4/eq}=36.7\ eq/L$$

稀释公式 $V_{浓}\ N_{浓}=V_{稀}\ N_{稀}$ 可用于各种情况

(a) $V_{浓}=\frac{(1.00\ L)(1.00\ N)}{36.7\ N}=0.0272\ L=27.2\ cm^3$ 浓酸

(b) $V_{浓}=\frac{(1.00\ L)(3.00\ N)}{36.7\ N}=0.0817\ L=81.7\ cm^3$ 浓酸

(c) $V_{浓}=\frac{(200\ cm^3)(0.500\ N)}{36.7\ N}=2.72\ cm^3$ 浓酸

16.18 求多少体积的浓硫酸(ρ=1.835 g/ml，质量分数为 93.5%)在被完全中和时相当 500mL 当量浓度为 3N 的酸溶液？

解 对于 $H_2SO_4+2OH^- \longrightarrow 2H_2O+SO_4^{2-}$，每摩尔 H_2SO_4 的当量数为 2，则

$$(0.500\ L)\left(\frac{3.00\ eq}{L}\right)\left(\frac{49.0\ g}{eq}\right)\left(\frac{100\ g\ 溶液}{93.2\ g\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ mL}{1.835\ g\ 溶液}\right)=43.0\ mL$$

16.19 试计算多少体积的浓盐酸(ρ=1.19g/cm³，质量分数为 38%)相当于 18L N/50 的酸溶液？

解

$$(18\ L)\left(\frac{1\ eq}{50\ L}\right)\left(\frac{36.5\ g\ HCl}{eq\ HCl}\right)\left(\frac{100\ g\ 溶液}{38\ g\ HCl}\right)\left(\frac{1\ cm^3}{1.19\ g\ 溶液}\right)=29\ cm^3$$

16.20 配制 60 L 0.50 N 的 NaOH 溶液需要含水为 12%的湿 NaOH 多少千克？

解 1L 0.50N 的 NaOH 溶液中含 NaOH 为：0.50×40g=20g=0.020kg，60L 0.50N 的 NaOH 中含 NaOH 则为：60×0.020kg=1.20kg。湿 NaOH 中有 100%−12%=88%的纯 NaOH，故 100kg 湿的 NaOH 中含纯 NaOH 为 88kg，100/88 kg 湿 NaOH 中含 1kg 纯 NaOH，则含 1.20kg 纯 NaOH 的湿 NaOH 为 $1.20\times\frac{100}{88}kg=1.36kg$。

或设 x kg 含水 NaOH 中含有 1.20kg 纯 NaOH，则

$\frac{100\ kg\ 含水的\ NaOH}{88kg\ 纯的\ NaOH}=\frac{x}{1.20\ kg\ 纯的\ NaOH}$ 解之得：x=1.36kg 湿 NaOH

16.21 10.0g 某“气液”试样与过量的 NaOH 一起沸腾，逸出 NH_3，将这些 NH_3 都通入

60cm³ 0.90N 的 H_2SO_4 溶液中，剩余的 H_2SO_4（即未被 NH_3 中和的）恰好被 10.0cm³ 0.40N 的 NaOH 中和，试求原试样中含 NH_3 的百分数。

解 10.0g"气液"试样中 NH_3 的当量数＝H_2SO_4 的当量数－NaOH 的当量数

$$=60\text{cm}^3\times0.90\text{meq/cm}^3-10.0\text{cm}^3\times0.40\text{meq/cm}^3=50\text{meq}$$

在中和反应中，NH_3 的当量质量在数值上等于它的分子量，为 17.0g/eq。

根据方程 $NH_3+H^+\longrightarrow NH_4^+$，试样中 NH_3 的质量为

$$50\text{meq}\times17.0\text{mg/meq}=850\text{mg}=0.85\text{g}$$

试样中 NH_3 的质量分数为 0.85/10.0 ＝0.085＝8.5%

16.22 40.8mL 的某酸试样与 50.0mL 的某 Na_2CO_3 溶液等当量，而 25.0mL 此 Na_2CO_3 溶液与 23.8mL 0.102N 的 HCl 溶液等当量，问该酸试样的当量浓度为多少？

解
$$V_1N_1=V_2N_2$$

$$(40.8\text{ mL})N_1=\left[\frac{50.0}{25.0}(23.8\text{ mL})\right](0.102\text{ N})\qquad N_1=0.119\text{ N}$$

16.23 50.0mL 的某 NaOH 溶液用 27.8mL 0.1N 的酸溶液恰好滴定，则该 NaOH 溶液的当量浓度为多少？每毫升该溶液中含几毫克 NaOH？

解
$$N_1V_1=N_2V_2\qquad N_1=\frac{(0.100\text{ N})(27.8\text{ mL})}{50.0\text{ mL}}=0.0556\text{ N}$$

$$\left(\frac{0.0556\text{ eq}}{\text{L}}\right)\left(\frac{40.0\text{ g}}{\text{eq}}\right)\left(\frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}}\right)=2.22\times10^{-3}\text{g/mL}=2.22\text{ mg/mL}$$

16.24 在标定 HCl 溶液时，中和 25.0ml 0.1N 的 Na_2CO_3 溶液需该 HCl 溶液 22.5ml。则该 HCl 溶液的当量浓度是多少？若要将 200ml 该溶液稀释成 0.1N，需加多少水？忽略体积变化。

解
$$N_1=\frac{N_2V_2}{V_1}=\frac{(0.100\text{ N})(25.0\text{ mL})}{22.5\text{ mL}}=0.111\text{ N}\qquad V_2=\frac{(200\text{ mL})(0.111\text{ N})}{0.100\text{ N}}=222\text{ mL}$$

要将原来为 200mL 的溶液稀释至 222mL，需加 22mL 水。

16.25 滴定 1.022cm³ 0.0317N 的 $Ba(OH)_2$ 溶液需多少体积 0.0224N 的己二酸溶液？

解
$$V_1=\frac{N_2V_2}{N_1}=\frac{(0.0317\text{ N})(1.022\text{ cm}^3)}{0.0224\text{ N}}=1.45\text{ cm}^3$$

16.26 完全中和 1.12g 含杂质的 CaO 试样需 21.0mL 0.80N 的酸溶液，试求此试样中 CaO 的纯度。

解
$$(21.0\text{ mL})(0.800\text{ N})=16.8\text{ meq H}^+$$

$$2H^++CaO\longrightarrow Ca^{2+}+H_2O$$

$$(16.8\text{ meq CaO})\left(\frac{28.0\text{ mg}}{\text{meq}}\right)=470\text{ mg}\qquad\left(\frac{470\text{ mg}}{1120\text{ mg}}\right)(100\%)=42.0\%\text{ CaO}$$

16.27 用 Kjeldahl 法可将食物中的氮转化成氨。若从 5.0g 食物转化而来的 NH_3 恰好可将 20mL 0.100N 的酸中和掉，试求食物中氮的百分含量。

解
$$(20\text{ mL})(0.100\text{ N})=(2.0\text{ meq})\left(\frac{17\text{ mg}}{\text{meq}}\right)=34\text{ mg NH}_3$$

$$(34\text{ mg NH}_3)\left(\frac{14\text{ mg N}}{17\text{ mg NH}_3}\right)=28\text{ mg N}\qquad\left(\frac{28\text{ mg N}}{5000\text{ mg 试样}}\right)(100\%)=0.56\%\text{ N}$$

16.28 5.00mL 浓 H_2SO_4（ρ=1.800g/mL）可被 84.6mL 2.000N 的 NaOH 溶液中和，则该浓 H_2SO_4 的纯度是多少？

解
$$(84.6\text{ mL})(2.000\text{ N})=(169.2\text{ meq H}_2\text{SO}_4)\left(\frac{49.0\text{ mg}}{\text{meq}}\right)=8.29\times10^3\text{ mg}=8.29\text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$(5.00\text{ mL})\left(\frac{1.800\text{ g}}{\text{mL}}\right)=9.00\text{ g 溶液}\qquad\left(\frac{8.29\text{ g}}{9.00\text{ g 溶液}}\right)(100\%)=92.1\%$$

16.29 用过量的 NaOH 溶液处理某 10.0mL 的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液，逸出的 NH_3 完全被 50.00mL 0.1N 的 HCl 溶液吸收，未反应的 HCl 需用 21.50mL 0.0980N 的 NaOH 溶液中和。问此 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液的物质的量浓度为多少？1.00L 该溶液含有多少克

$(NH_4)_2SO_4$?

解 $(50.00\ mL)(0.1000\ N\ HCl)=5.000\ meq\ HCl$

$(21.50\ mL)(0.0980\ N\ NaOH)=\underline{2.107}\ meq\ NaOH$ 用于中和过量的 HCl

净：$2.893\ meq\ HCl$ 被使用，因此有 $2.893\ meq\ NH_3$

$$(NH_4)_2SO_4+2OH^-\longrightarrow 2NH_3+SO_4^{2-}+2H_2O$$

$$(2.893\ meq\ NH_3)\left(\frac{1\ meq\ (NH_4)_2SO_4}{1\ meq\ NH_3}\right)\left(\frac{1\ mmol\ (NH_4)_2SO_4}{2\ meq(NH_4)_2SO_4}\right)=1.45\ mmol\ (NH_4)_2SO_4$$

$$\frac{1.45\ mmol}{10.0\ mL}=0.145\ mol/L \qquad (1.00\ L)\left(\frac{0.145\ mol}{L}\right)\left(\frac{132\ g}{mol}\right)=19.1\ g/L$$

16.30 50.0mL 的某 Na_2CO_3 溶液恰好可被 65.8mL 3.00N 的 HCl 溶液所中和：

$$CO_3^{2-}+2H^+\longrightarrow CO_2+H_2O$$

若该 Na_2CO_3 溶液的密度为 1.25g/mL，则该溶液中 Na_2CO_3 的质量百分含量为多少？

解 $(65.8\ mL)\left(\frac{3.00\ meq}{mL}\right)=197\ meq\ HCl$，将得到 $197\ meq\ Na_2CO_3$

$$(197\ meq\ Na_2CO_3)\left(\frac{53.0\ mg\ Na_2CO_3}{meq\ Na_2CO_3}\right)=10\,500\ mg=10.5\ g\ Na_2CO_3$$

$$(50.0\ mL)\left(\frac{1.25\ g}{mL}\right)=62.5\ g\ 溶液 \qquad \left(\frac{10.5\ g\ Na_2CO_3}{62.5\ g\ 溶液}\right)(100\%)=16.8\%\ Na_2CO_3$$

16.31 1.243g 的某酸恰可被 $31.72cm^3$ 0.1923N 的碱中和，试求此酸的当量。

解 $(31.72\ cm^3)\left(\frac{0.1923\ meq}{cm^3}\right)=6.100\ meq$ 碱　因此有 6.100 meq 酸

$$\frac{1.243\ g}{0.006100\ eq}=203.8\ g/eq$$

16.32 某有机酸的分子量可通过研究它的钡盐来确定，方法如下：4.290g 该酸的钡盐与 21.64mL 0.954N 的 H_2SO_4 反应可完全转化为酸。已知该钡盐中每含有 1 mol Ba^{2+} 就含有 2 mol H_2O，且该酸为一元酸(单碱基)，问该无水酸的摩尔质量为多少？

解 设此酸为 HA，则　$BaA_2+H_2SO_4\longrightarrow 2HA+BaSO_4$

$(21.64\ mL)\left(\frac{0.954\ meq}{mL}\right)=20.64\ meq\ HA$，　产生 $20.64\ meq\ BaA_2$

$$(20.64\ meq\ BaA_2)\left(\frac{1\ mmol}{2\ meq}\right)=10.32\ mmol\ BaA_2 \qquad \frac{4.290\ g\ BaA_2\cdot 2H_2O}{10.32\times10^{-3}\ mol\ BaA_2\cdot 2H_2O}=415.7\ g/mol$$

两个 A^- 阴离子的质量为　$415.7-137.3-2(18.0)=242.4g/mol$

则 HA 的摩尔质量为　$(242.4/2)+1=122.2g/mol$。

16.2 氧化还原反应中的当量浓度

16.33 已知 32.00mL 某 MnO_4^- 溶液可滴定 40.00mL 0.4000N 的 Fe^{2+}，问该 MnO_4^- 溶液的当量浓度是多少？将此结果与题 15.129 中计算的物质的量浓度相比较，说明两个单位之间的关系。

解 $[N(MnO_4^-)](32.00\ mL)=(0.4000\ N)(40.00\ mL)$　　$N(MnO_4^-)=0.5000\ N$

该 MnO_4^- 溶液的浓度可表示为 0.1000mol/L 或 0.5000N。见题 15.129 中的平衡方程式，其当量浓度为 5 eq/mol，故当量浓度是物质的量浓度的 5 倍。

16.34 某 $KMnO_4$ 溶液被还原成了 MnO_2，该溶液的当量浓度是 1.752N，问其物质的量浓度是多少？

解 Mn(Ⅶ)⟶Mn(Ⅳ)中，每个 Mn 原子有 3 个电子发生转移，则溶液的物质的量浓度为

$$\left(\frac{1.752\ eq}{L}\right)\left(\frac{1\ mol}{3\ eq}\right)=0.584\ mol/L$$

16.35 当 H_2SO_4 被还原成 SO_2 时，它的当量质量为多少？

解 $2H^++H_2SO_4+2e^-\longrightarrow SO_2+2H_2O$

$$\left(\frac{98.0\ g\ H_2SO_4}{mol\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ mol\ H_2SO_4}{2\ mol\ e^-}\right)=\frac{49.0\ g\ H_2SO_4}{eq}$$

16.36 将 2mol H_2SO_4 溶于水中配成 1L 的溶液，求下列情况中它的当量浓度分别是多少？(a)与 NaOH 溶液发生完全的中和反应；(b)溶液中的 H_2SO_4 被还原成 H_2S。

解 (a)$H_2SO_4+2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$

$$(2\ mol\ H_2SO_4)\left(\frac{2\ mol\ OH^-}{mol\ H_2SO_4}\right)=4.0\ eq\ H_2SO_4 \qquad \frac{4.0\ eq}{L}=4.0\ N$$

(b)$H_2SO_4+8H^++8e^- \longrightarrow H_2S+4H_2O$

$$(2\ mol\ H_2SO_4)\left(\frac{8\ mol\ e^-}{mol\ H_2SO_4}\right)=16\ mol\ e \qquad 16\ eq\ H_2SO_4 \qquad \frac{16\ eq\ H_2SO_4}{L}=16\ N$$

16.37 在一反应中，$Cr_2O_7^{2-}$ 被还原成 Cr^{3+}。则 0.1mol/L 的该 $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液的当量浓度是多少？

解

$$6e^-+14H^++Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$$

由于反应时 1mol $Cr_2O_7^{2-}$ 涉及 6mol 电子发生转移，故它的当量数为 6。

$$\left(\frac{0.1\ mol}{L}\right)\left(\frac{6\ eq}{mol}\right)=\frac{0.6\ eq}{L}=0.6\ N$$

16.38 在 H_2S 被氧化成 SO_2 的反应中，1mol H_2S 的当量数是多少？

解

$$2H_2O+H_2S \longrightarrow SO_2+6H^++6e^-$$

所以对应于 6mol e^-/mol H_2S，其当量数为 6eq/mol。

16.39 下面是一个已达到平衡的反应方程式：

$$3Sn+12HCl+4HNO_3 \longrightarrow 3SnCl_4+4NO+8H_2O$$

在这个反应中，Sn 和 HNO_3 的当量质量分别占它们各自分子量的几分之几？

解 两个半反应是

$$4Cl^-+Sn \longrightarrow SnCl_4+4e^- \qquad 3e^-+4H^++NO_3^- \longrightarrow NO+2H_2O$$

在氧化反应中有 4eq Sn/mol Sn；故 Sn 的当量质量是分子量的 1/4。在还原反应中有 3eq HNO_3/mol HNO_3，故 HNO_3 的当量质量是分子量的 1/3。

16.40 思考下列方程：

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-}+3SO_3^{2-}+8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}+3SO_4^{2-}+4H_2O$$

(a) 每个反应中分别有多少摩尔 $Cr_2O_7^{2-}$ 参加了反应？(b) 每个反应中分别有多少当量的 $Cr_2O_7^{2-}$ 参加了反应？(c) 在第二个方程中，0.200mol/L $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液的当量浓度是多少？

解 (a)和(b)中各有 1mol 和 6eq 的 $Cr_2O_7^{2-}$ 参加反应，虽然方程(b)中的 6mol 电子没有直接表示出来。(c)0.200mol/L＝(0.200mol/L)(6eq/mol)＝1.20N

16.41 在下面给出的未配平方程中：

$$K^+MnO_4^-+K^+I^-+(H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow (K^+)_2SO_4^{2-}+Mn^{2+}SO_4^{2-}+I_2+H_2O$$

(a) 配制 500mL 0.250N 的 $KMnO_4$ 溶液需 $KMnO_4$ 多少克？

(b) 配制 25.0mL 0.360N 的 KI 溶液又需 KI 多少克？

解 (a)在这个氧化还原反应中，Mn 元素的氧化态从 MnO_4^- 中的＋7 价变到了 Mn^{2+} 中的＋2 价，故

$KMnO_4$ 的当量质量＝分子量/氧化数变化数＝158/5＝31.6g/eq

则配制 0.500L 0.250N 的溶液需 $KMnO_4$ 为(0.500 L)(0.250 eq/L)(31.6 g/eq)＝3.95g

(b)I 的氧化态从－1 价升至 I_2 中的 0 价，故

KI 的当量质量＝分子量＝166g/eq

则配制 0.0250 L 0.360N 溶液需 KI　(0.0250 L)(0.360 eq/L)(166 g/eq)＝1.49g KI

16.42 下列给出的未配平方程中：

$$K^+MnO_4^- + Mn^{2+}SO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow MnO_2 + (K^+)_2SO_4^{2-} + (H^+)_2SO_4^{2-}$$

配制 500mL 0.250N 的 $KMnO_4$ 溶液需 $KMnO_4$ 多少克?

解 在这个氧化还原反应中,Mn 的氧化态从 MnO_4^- 中的+7 价降到了 MnO_2 中的+4 价,故 $KMnO_4$ 的当量=分子量/氧化数变化数 =158/3 =52.7g/eq

则配制 0.500L 0.250N 的溶液需 $KMnO_4$ 为　0.500×0.250×52.7=6.59g

可将此结果与 16.41(a)中的结果作一比较。

16.43 配制 1.000L 1.000N 的下列溶液 (a) LiOH; (b) Br_2(作氧化剂); (c) H_3PO_4(在反应中 3 个 H 原子都被取代),各需溶质多少克?

解 1L 标准溶液含 1eq 的溶质。LiOH 的分子量是 23.95,Br_2 的为 159.82,H_3PO_4 即为 97.99。(a)1L 1.000N 的 LiOH 溶液需要 23.95g LiOH;(b)注意到半反应方程式 $Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-$,每个 Br_2 分子有两个电子参与反应,故 Br_2 的当量是其分子量的一半,配制 1.000L 1.000N 的 Br_2 溶液需 Br_2(159.82/2)g=79.91g; (c)配制 1L 1.000N 的 H_3PO_4 溶液需(97.99/3)g=32.66gH_3PO_4。

16.44 在下列情况下,配制 550mL,0.400N 的 H_3PO_4 溶液各需多少克 H_3PO_4?
(a)假设酸被完全中和;(b)假设 H_3PO_4 被还原成 HPO_3^{2-}。

解 (a) $H_3PO_4 + 3OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + 3H_2O$

在非氧化还原反应中,一当量可定义为可以与 1molOH⁻ 反应的试剂的量。在此反应中,1 mol H_3PO_4能与 3 mol OH^- 反应,故其当量数为 3 eq。

$$3\ \text{eq}\ H_3PO_4 = 1\ \text{mol}\ H_3PO_4$$

$$(550\ \text{mL})\left(\frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}}\right)\left(\frac{0.400\ \text{eq}}{\text{L}}\right) = 0.220\ \text{eq} \quad (0.220\ \text{eq})\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_3PO_4}{3\ \text{eq}\ H_3PO_4}\right)\left(\frac{98.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right) = 7.19\ \text{g}$$

(b) $H_3PO_4 + 2e^- \longrightarrow HPO_3^{2-} + H_2O$

对于氧化还原反应,1 eq 是指与 1 mol 电子反应的物质的量,当进行此反应时 1mol H_3PO_4 的当量数为 2eq。

$$(0.220\ \text{eq})\left(\frac{1\ \text{mol}}{2\ \text{eq}}\right)\left(\frac{98.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right) = 10.8\ \text{g}$$

16.45 80.0mL N/8 的 $KMnO_4$ 溶液在某酸性溶液作为氧化剂参与反应,并被还原成 Mn^{2+},试求配制 80.0 mL N/8的该 $KMnO_4$ 溶液需要 $KMnO_4$ 的质量。

解

$$8H^+ + 5e^- + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$(0.0800\ \text{L})\left(\frac{1\ \text{eq}}{8.00\ \text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ KMnO_4}{5\ \text{eq}\ KMnO_4}\right)\left(\frac{158\ \text{g}\ KMnO_4}{\text{mol}\ KMnO_4}\right) = 0.316\ \text{g}$$

16.46 已给出未配平的方程: $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$,
(a)35.0mL 含有 3.87g $K_2Cr_2O_7$ 的溶液的当量浓度是多少?
(b)750mL 含有 96.3g $FeSO_4$ 的溶液的当量浓度是多少?

解 (a) $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$

$$\left(\frac{3.87\ \text{g}\ K_2Cr_2O_7}{35.0\ \text{mL}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ K_2Cr_2O_7}{294\ \text{g}\ K_2Cr_2O_7}\right)\left(\frac{6\ \text{eq}\ K_2Cr_2O_7}{\text{mol}\ K_2Cr_2O_7}\right)\left(\frac{1000\ \text{mL}}{\text{L}}\right) = 2.26\ \text{N}$$

(b) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$

$$\frac{96.3\ \text{g}\ FeSO_4}{750\ \text{mL}}\left(\frac{1\ \text{mol}\ FeSO_4}{152\ \text{g}\ FeSO_4}\right)\left(\frac{1\ \text{eq}\ FeSO_4}{\text{mol}\ FeSO_4}\right)\left(\frac{1000\ \text{mL}}{\text{L}}\right) = 0.845\ \text{N}$$

16.47 计算草酸($H_2C_2O_4$)的质量,已知它可被 100.0mL 某 MnO_4^- 溶液氧化成 CO_2,而 10.0mL该 MnO_4^- 溶液可.00mL 1.00N 的 I^- 氧化成 I_2。

解 $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$　　　$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$5H_2C_2O_4 \longrightarrow 10CO_2 + 10H^+ + 10e^-$　　　$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$(50.0\ \text{mL})(1.00\ \text{N}) = 50.0\ \text{meq}\ I^-$$

50.0meq I^- 与 50.0meq MnO_4^- 相当,我们不必写出 I^- 与 MnO_4^- 反应的平衡方程式,因为在反应中

1eq 的任一物质总是与 1eq 的另一物质反应。

$$\frac{50.0\ \text{meq MnO}_4^-}{10.0\ \text{mL}}=5.00\ \text{N MnO}_4^-$$

$$(100\ \text{mL})(5.00\ \text{N})=500\ \text{meq MnO}_4^-,$$

因此有 500 meq $H_2C_2O_4$。

从上面的半反应，可得

$$(500\ \text{meq H}_2\text{C}_2\text{O}_4)\left(\frac{1\ \text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2\ \text{meq H}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right)=250\ \text{mmol}\quad(0.250\ \text{mol})\left(\frac{90.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=22.5\ \text{g}$$

16.48 在 $2S_2O_3^{2-}+I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-}+2I^-$ 的反应中，欲配制 500cm³ 0.200N 的 $S_2O_3^{2-}$ 溶液需 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ 多少克？

解答

$$(0.500\ \text{L})\left(\frac{0.200\ \text{eq}}{\text{L}}\right)\left(\frac{2\ \text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}}{2\ \text{eq S}_2\text{O}_3^{2-}}\right)\left(\frac{248\ \text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}}{\text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}}\right)=24.8\ \text{g}$$

16.49 求在硫酸酸化后的溶液里，24.0mL 0.250N 的 $KMnO_4$ 可以氧化多少克的 $FeSO_4$？已知未配平的反应方程式为

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$$

$KMnO_4$ 的当量浓度与反应方程中的一致。

解答 可以不用配平反应方程式。只须知道铁的氧化态是从+2 价升到+3 价，则：

$$FeSO_4\ 的当量质量=\frac{分子量}{化合价变化数}=152\text{g/eq}$$

从配平的半反应：$Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}+e^-$ 也可得同样的结果：

$$FeSO_4\ 的当量质量=\frac{分子量}{电子转移数}=152\text{g/eq}$$

设需 x 克的 $FeSO_4$，则

$$KMnO_4\ 的当量数=FeSO_4\ 的当量数$$

$$V_{KMnO_4}\times N_{KMnO_4}=FeSO_4\ 的质量/FeSO_4\ 的当量质量$$

$$(0.0240\text{L})(0.250\ \text{eq/L})=x/(152\text{g/eq})\qquad 解得：x=0.912\text{g}$$

16.50 在用硫酸酸化的溶液中，还原 4.000g $KMnO_4$ 需要多少体积 0.1000N 的 $FeSO_4$ 溶液？

解答 $FeSO_4$ 的当量浓度与题 16.49 中的一致。在这一反应中，Mn 从+7 价变到+2 价，其净改变量为 5。或从部分方程式：

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

中可以看出每个 MnO_4^- 反应就有 5 个电子发生转移。则此反应中 $KMnO_4$ 的当量质量为

$$(1/5)(分子量)=(1/5)(158.0)=31.60\text{g/eq}$$

$$FeSO_4\ 的当量数=KMnO_4\ 当量数$$

$$(FeSO_4\ 的体积)(0.1000\text{eq/L})=(4.000\text{g})/(31.60\text{g/eq})$$

解得：$FeSO_4$ 的体积=1.266L

16.51 400 mL 的某酸溶液与过量的 Zn 反应，产生的氢气在 21℃的水上测量时压力为747.5 torr，体积为 2.430L。则此酸的当量浓度是多少？已知 21℃时水蒸气的压力是18.6 torr。

解答

$$2HCl+Zn\longrightarrow H_2+ZnCl_2$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(747.5\ \text{torr}-18.6\ \text{torr})(1\ \text{atm}/760\ \text{torr})(2.430\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(294\ \text{K})}=0.0966\ \text{mol H}_2$$

$$(0.0966\ \text{mol H}_2)\left(\frac{2\ \text{eq HCl}}{\text{mol H}_2}\right)=0.193\ \text{eq HCl}\qquad\frac{0.193\ \text{eq}}{0.400\ \text{L}}=0.483\ \text{N}$$

16.52 确定下列各种情况下溴的当量质量：(a)在碱性溶液中溴进行歧化反应的还原半反应；(b)生成溴离子的还原半反应；(c)总反应；(d)答案(c)与答案(a)和(b)之间的关系是什么？试作解释。

解答 (a) $2e^- + Br_2 \longrightarrow 2Br^-$ $\qquad 10e^- + 5Br_2 \longrightarrow 10Br^-$

(b) $12OH^- + Br_2 \longrightarrow 2BrO_3^- + 6H_2O + 10e^-$

(c) $12OH^- + 6Br_2 \longrightarrow 10Br^- + 2BrO_3^- + 6H_2O$

Br_2 的当量：(a)79.9g/mol(2eq/mol)；(b)16.0g/mol(10eq/mol)；(c)96.0g/mol(10eq/6mol)；(d)被氧化的那部分溴所产生的电子与另一部分溴被还原所消耗的电子数目相等，总反应中溴的当量质量是两个半反应中溴的当量质量之和(这是发生歧化反应物质的特性)。

16.53 与过量的 Zn 反应产生 185L 氢气(标准状况下)需多少体积 3.00N 的硫酸溶液？

解 $(185\ \text{L}\ H_2(\text{STP}))\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2}{22.4\ \text{L}\ H_2(\text{STP})}\right)\left(\frac{2\ \text{eq}\ H_2SO_4}{\text{mol}\ H_2}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{3.00\ \text{eq}}\right)=5.51\ \text{L}$

16.54 500mL 3.78N 的 HCl 与 125g Zn 反应，能生成标准状况下的氢气多少升？

解 $$2HCl+Zn \longrightarrow H_2+ZnCl_2$$

$(125\ \text{g Zn})\left(\frac{1\ \text{mol Zn}}{65.4\ \text{g Zn}}\right)\left(\frac{2\ \text{eq Zn}}{\text{mol Zn}}\right)=3.82\ \text{eq Zn}\qquad (0.500\ \text{L})\left(\frac{3.78\ \text{eq HCl}}{\text{L}}\right)=1.89\ \text{eq HCl}$

HCl 不足量，所以产生 1.89eq 的 H_2

$(1.89\ \text{eq}\ H_2)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2}{2\ \text{eq}\ H_2}\right)=0.945\ \text{mol}\ H_2\qquad V=(0.945\ \text{mol})\left(\frac{22.4\ \text{L(STP)}}{\text{mol}}\right)=21.2\ \text{L}$

16.55 某硫酸亚铁溶液用滴定法标定，25.00mL 的溶液需要 42.08mL 0.08N 的硫酸铈溶液才能完全氧化，那么此硫酸亚铁溶液的当量浓度是多少？

解 $$N_1=\frac{N_2V_2}{V_1}=\frac{(42.08\ \text{mL})(0.08000\ \text{N}\ Ce^{4+})}{25.00\ \text{mL}}=0.1347\ \text{N}$$

16.56 在滴定 34.2mL 0.0416N 肼的盐酸溶液的过程中，当到达滴定终点时需消耗多少毫升的 0.0257N 的 KIO_3 溶液？

解 $$V_1=\frac{N_2V_2}{N_1}=\frac{(34.2\ \text{mL})(0.0416\ \text{N})}{0.0257\ \text{N}}=55.4\ \text{mL}$$

16.57 28mL 0.25N $K_2Cr_2O_7$ 的盐酸溶液能够氧化多少克 $FeCl_2$？已知未配平的化学方程为：$Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+H^+\longrightarrow Fe^{3+}+Cr^{3+}+H_2O$

解 相关的半反应为：$Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}+e^-$

(28mL)(0.25N)=7.0 meq $K_2Cr_2O_7$ 其能与 7.0 meq Fe^{2+} 发生反应。

$$(7.0\ \text{meq}\ Fe^{2+})\left(\frac{1\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{\text{meq}\ Fe^{2+}}\right)\left(\frac{55.8\ \text{mg}}{\text{mmol}}\right)=390\ \text{mg}=0.39\ \text{g}$$

16.58 在硫酸溶液中，35mL 0.16N 的乙二酸($H_2C_2O_4$)能够还原多少克的 MnO_2？已知未配平的方程为：$MnO_4+H^++H_2C_2O_4\longrightarrow CO_2+H_2O+Mn^{2+}$

解 相关的半反应为：$MnO_2+4H^++2e^-\longrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$

$(35\ \text{mL})(0.16\ \text{N})=5.6\ \text{meq}\quad (5.6\ \text{meq}\ MnO_2)\left(\frac{1\ \text{mmol}}{2\ \text{meq}}\right)\left(\frac{86.9\ \text{mg}}{\text{mmol}}\right)=240\ \text{mg}=0.24\ \text{g}$

16.59 要氧化 2.40g 经硫酸酸化过的 $FeSO_4$ 需多少克 $KMnO_4$？在此反应中，$KMnO_4$ 的当量质量是多少？

解 $$8H^++MnO_4^-+5Fe^{2+}\longrightarrow 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$$

$$\left(\frac{158.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}}{5\ \text{eq}}\right)=31.60\ \text{g/eq}$$

$$(2.40\ \text{g}\ FeSO_4)\left(\frac{1\ \text{mol}\ FeSO_4}{151.8\ \text{g}\ FeSO_4}\right)\left(\frac{5\ \text{eq}\ FeSO_4}{5\ \text{mol}\ FeSO_4}\right)\left(\frac{1\ \text{eq}\ KMnO_4}{\text{eq}\ FeSO_4}\right)\left(\frac{31.60\ \text{g}\ KMnO_4}{\text{eq}\ KMnO_4}\right)=0.500\ \text{g}\ KMnO_4$$

16.60 算出下列反应中 $KMnO_4$ 的当量质量：$Mn^{2+}+MnO_4^-+H_2O\longrightarrow MnO_2+H^+$(未配平)，其中多少克的 $MnSO_4$ 被 1.25g 的 $KMnO_4$ 所氧化？

解 $$4H^++3e^-+MnO_4^-\longrightarrow MnO_2+2H_2O$$

$$(158.0\ \text{g/mol})\left(\frac{1\ \text{mol}}{3\ \text{eq}}\right)=52.7\ \text{g/eq}$$

$$2H_2O+Mn^{2+}\longrightarrow MnO_2+4H^++2e^-$$

$$(1.25\ \text{g}\ KMnO_4)\left(\frac{1\ \text{eq}\ KMnO_4}{52.7\ \text{g}\ KMnO_4}\right)\left(\frac{1\ \text{eq}\ MnSO_4}{1\ \text{eq}\ KMnO_4}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ MnSO_4}{2\ \text{eq}\ MnSO_4}\right)\left(\frac{151\ \text{g}\ MnSO_4}{\text{mol}\ MnSO_4}\right)=1.79\ \text{g}\ MnSO_4$$

16.61 (a)要把 1.20g 用硫酸酸化过的 NaCl 中的氯氧化成氯气，需要多少体积 0.400N 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液？

$$Cr_2O_7^{2-}+Cl^-+H^+\longrightarrow Cr^{3+}+Cl_2+H_2O(未配平)$$

(b)需要多少克 $K_2Cr_2O_7$? (c)释放出多少克氯气?

解 (a)$2Cl^-\longrightarrow Cl_2+2e^-$

$$(1.20\ g\ NaCl)\left(\frac{1000\ mmol\ NaCl}{58.5\ g\ NaCl}\right)\left(\frac{2\ meq}{2\ mmol}\right)=20.5\ meq$$

$$(20.5\ meq)\left(\frac{1\ mL}{0.400\ meq}\right)=51.2\ mL$$

(b)$6e^-+14H^++Cr_2O_7^{2-}\longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$

$$(20.5\ meq)\left(\frac{1\ mmol}{6\ meq}\right)\left(\frac{294\ mg}{mmol}\right)=1.01\times10^3 mg=1.01\ g$$

(c)$$(20.5\ meq\ Cl_2)\left(\frac{1\ mmol\ Cl_2}{2\ meq\ Cl_2}\right)\left(\frac{71.0\ mg\ Cl_2}{mmol\ Cl_2}\right)=728\ mg\ Cl_2=0.728\ g\ Cl_2$$

16.62 如果25.0mL某碘溶液的当量数与0.125g的 $K_2Cr_2O_7$ 的相等,那么1L该溶液应当稀释到多少时才使溶液的当量浓度为原当量浓度的1/10?

解 $(0.125\ g\ K_2Cr_2O_7)\left(\frac{1\ mol\ K_2Cr_2O_7}{294\ g\ K_2Cr_2O_7}\right)\left(\frac{6\ eq}{mol}\right)=2.55\times10^{-3}\ eq$,所以参与反应的 I_2 的当量数为2.55 meq。

则 I_2 溶液的当量浓度为:$\frac{2.55\ meq\ I_2}{25.0\ mL}=0.102\ N$

那么1L I_2 溶液的当量浓度也为0.102 N,

$$V_2=\frac{N_1V_1}{N_2}=\frac{(1.000\ L)(0.102\ N)}{0.100\ N}=1.020\ L$$

16.63 多少克的高锰酸钾溶于水中制成250mL的溶液,从而使得每毫升此溶液的当量数等于 $FeSO_4$ 中5.00mg Fe^{2+} 的当量数。

解 注意题中所指的是5.00mg Fe^{2+},而不是5.00mg的 $FeSO_4$。

$$8H^++MnO_4^-+5Fe^{2+}\longrightarrow 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$$

$(5.00\ mg\ Fe^{3+})\left(\frac{1\ meq\ Fe^{3+}}{55.85\ mg\ Fe^{3+}}\right)=0.0895\ meq\ Fe^{3+}$,因此1mL溶液中有0.0895meq的 $KMnO_4$。

$(250\ mL)\left(\frac{0.0895\ meq}{cm^3}\right)=22.4\ meq$ $(22.4\ meq)\left(\frac{1\ mmol}{5\ meq}\right)\left(\frac{158\ mg}{mmol}\right)=707\ mg=0.707g$

16.64 40mL 0.112N的 $Na_2S_2O_3$ 溶液可以与多少克的碘反应?已知反应方程式为

$$S_2O_3^{2-}+I_2\longrightarrow S_4O_6^{2-}+I^-(未配平)$$

解

$$2S_2O_3^{2-}+I_2\longrightarrow S_4O_6^{2-}+2I^-$$

$$(40.0\ mL)\left(\frac{0.112\ meq}{mL}\right)=4.48\ meq\ Na_2S_2O_3$$

故 $$(4.48\ meq\ I_2)\left(\frac{1\ mmol\ I_2}{2\ meq\ I_2}\right)\left(\frac{254\ mg\ I_2}{mmol\ I_2}\right)=569\ mg\ I_2=0.569\ g\ I_2$$

16.65 多少毫克 Fe^{2+} 离子的当量数等于1.00mL 0.1055N $K_2Cr_2O_7$ 溶液的当量数?

解 $$(1.00\ mL)\left(\frac{0.1055\ meq}{mL}\right)=0.1055\ meq\ K_2Cr_2O_7$$

$Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}+e^-$ $(0.1055\ meq\ Fe^{2+})\left(\frac{55.8\ mg}{meq}\right)=5.89\ mg\ Fe^{2+}$

16.66 还原糖可用一个参数 R_{Cu} 来表示,指由1g糖所能还原的铜的质量(以mg表示)。已知铜的半反应如下:

$$Cu^{2+}+OH^-\longrightarrow Cu_2O+H_2O\quad(未配平)$$

有时用间接的方法来确定碳水化合物的还原能力更方便,此方法中用过量的 $K_3Fe(CN)_6$ 氧化43.2 mg的某碳水化合物。所生成的 $Fe(CN)_6^{4-}$ 需用5.29 L 0.0345N的 $Ce(SO_4)_2$ 溶液将其再氧化成 $Fe(CN)_6^{3-}$(对于 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 的过程 $Ce(SO_4)_2$ 的当量是已知的)。则确定该样品的 R_{Cu} 的值(提示:在直接氧化法中铜的毫当量数与间接氧化法中 Ce^{4+} 的毫当量数相同)。

解 $$2e^- + 2Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O$$

$$(5.29\ cm^3 Ce^{4+})\left(\frac{0.0345\ meq}{cm^3}\right) = 0.183\ meq\ Ce^{4+}$$

于是形成0.183 meq的Fe(Ⅱ)，0.183 meq的碳水化合物被氧化，0.183meq的Cu^{2+}被还原。这样还原43.2mg糖的Cu^{2+}为

$$(0.183\ meq\ Cu^{2+})\left(\frac{63.5\ mg\ Cu^{2+}}{meq\ Cu^{2+}}\right) = 11.6\ mg\ Cu^{2+}$$

对于每1g糖

$$(1000\ mg\ 糖)\left(\frac{11.6\ mg\ Cu^{2+}}{43.2\ mg\ 糖}\right) = 269\ mg\ Cu^{2+}$$

$$R_{Cu} = 269$$

16.67 某$KReO_4$样品的酸溶液中所含的26.83mg化合态Re通过粒状锌柱时被还原。流过的液体包括从柱上洗下来的液体，用0.100N的$KMnO_4$溶液滴定，需要11.45mL的标准高锰酸盐溶液将所有的Re再氧化成ReO_4^-离子。假设Re是惟一被还原的元素，那么Re被锌柱还原后的氧化态是多少？

解 $$(11.45\ mL)\left(\frac{0.1000\ meq\ MnO_4^-}{mL}\right) = 1.145\ meq\ MnO_4^-$$

$$(26.83\ mg\ Re)\left(\frac{1\ mmol\ Re}{186.2\ mg\ Re}\right) = 0.1441\ mmol\ Re$$

$$\frac{1.145\ meq\ Re}{0.1441\ mmol\ Re} = 7.95\ meq/mmol$$

因为有8个电子被还原，所以Re为－1价。

16.68 某溶液中碘的浓度可在盐酸溶液中用硫酸铈滴定来确定，在这个过程中I^-转变成ICl。若250mL此样品溶液需要用20.0mL 0.0500N Ce^{4+}溶液，那么在原始溶液中碘的浓度是多少g/L?

解 $(20.0\ mL)\left(\frac{0.0500\ meq}{mL}\right) = 1.00\ meq\ Ce^{4+}$　　$I^- + Cl^- \longrightarrow ICl + 2e$

$$\left(\frac{1.00\ meq I^-}{250\ mL}\right)\left(\frac{1\ mmol\ I^-}{2\ meq\ I^-}\right)\left(\frac{127\ mg\ I^-}{mmol\ I^-}\right) = 0.254\ mg/mL = 0.254\ g/L$$

16.69 0.518g的某石灰石样品被溶解，其中Ca以CaC_2O_4的形式沉淀下来。沉淀经过滤和清洗后，需要40.0mL 0.250N的$KMnO_4$溶液在硫酸的作用下将其滴定。问在此石灰石样品中CaO的百分含量是多少？已知未配平的方程式为

$$MnO_4^- + CaC_2O_4 + (H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow CaSO_4 + Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

解 $(40.0\ mL)\left(\frac{0.250\ meq}{mL}\right) = 10.0\ meq\ MnO_4^-$，因此有10.0 meq $C_2O_4^{2-}$

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^- \quad (10.0\ meq\ C_2O_4^{2-})\left(\frac{1\ mmol}{2\ meq}\right) = 5.00\ mmol\ C_2O_4^{2-}$$

$$5.00\ mmol\ CaO = (5.00\ mmol\ CaO)\left(\frac{56.0\ mg\ CaO}{mmol\ CaO}\right) = 280\ mg\ CaO$$

$$\left(\frac{280\ mg\ CaO}{518\ mg\ 样品}\right)(100\%) = 54.1\%\ CaO$$

16.3 摩尔分数和质量摩尔浓度

注意：要仔细分清物质的量浓度和质量摩尔浓度。物质的量浓度是每升溶液中溶质的物质的量。而质量摩尔浓度是每千克溶剂中的溶质物质的量。

16.70 某混合物由9.0g水、120g乙酸和115g乙醇组成，试计算该混合物中水的摩尔分数。

解 水、乙酸和乙醇的分子量分别为18，60和46g/mol，因此混合物中含有0.50mol水、2.0mol乙酸和2.5mol乙醇，则其总物质的量为5mol，所以

$$x(H_2O) = 0.50/5.0 = 0.10$$

即溶液中水的摩尔分数为0.10。

16.71 某混合气体由1.0g H_2，8.0g O_2和16g CH_4组成，求该混合气体中H_2的摩尔分数。

解 ☞ $(1.0\text{g } H_2)\left(\frac{1\text{ mol } H_2}{2.0\text{ g } H_2}\right)=0.50\text{ mol } H_2 \qquad (8.0\text{ g } O_2)\left(\frac{1\text{ mol } O_2}{32.0\text{ g } O_2}\right)=0.25\text{ mol } O_2$

$$(16\text{ g } CH_4)\left(\frac{1\text{ mol } CH_4}{16.0\text{ g } CH_4}\right)=1.0\text{ mol } CH_4$$

$$x(H_2)=\frac{0.50\text{ mol } H_2}{1.75\text{ mol 总量}}=0.29$$

16.72 某溶液中含有116g丙酮、138g乙醇和126g水，计算各组分的摩尔分数。

解 ☞ $$(116\text{ g } C_3H_6O)\left(\frac{1\text{ mol } C_3H_6O}{58.0\text{ g } C_3H_6O}\right)=2.00\text{ mol } C_3H_6O$$

$$(138\text{ g } C_2H_5OH)\left(\frac{1\text{ mol } C_2H_5OH}{46.0\text{ g } C_2H_5OH}\right)=3.00\text{ mol } C_2H_5OH \quad (126\text{ g } H_2O)\left(\frac{1\text{ mol } H_2O}{18.0\text{ g } H_2O}\right)=7.00\text{ mol } H_2O$$

$$\text{总量}=2.00+3.00+7.00=12.00\text{ mol}$$

$$x(C_3H_6O)=\frac{2.00}{12.00}=0.167 \quad x(C_2H_5OH)=\frac{3.00}{12.00}=0.250 \quad x(H_2O)=\frac{7.00}{12.00}=0.583$$

16.73 某溶液中含有18.0g葡萄糖(分子量为180)、24g乙酸(分子量为60)和81g水(分子量为18)，请问该溶液中乙酸的摩尔分数是多少？

解 ☞ $$\frac{18.0\text{ g 葡萄糖}}{180\text{ g/mol}}=0.100\text{ mol 葡萄糖} \qquad \frac{24\text{ g 乙酸}}{60\text{ g/mol}}=0.40\text{ mol 乙酸}$$

$$\frac{81\text{ g 水}}{18\text{ g/mol}}=4.5\text{ mol 水} \qquad x(\text{乙酸})=\frac{0.40}{4.5+0.4+0.1}=0.080$$

16.74 某溶液中含有36.0g水和46.0g甘油，请分别计算两组分的摩尔分数。

解 ☞ 甘油的分子量是92.0；水的分子量是18.0，则

$$n(\text{甘油})=\frac{46.0\text{ g}}{92.0\text{ g/mol}}=0.500\text{ mol} \qquad n(\text{水})=\frac{36.0\text{ g}}{18.0\text{ g/mol}}=2.00\text{ mol}$$

$$\text{总的物质的量}=0.50+2.00=2.50\text{ mol}$$

$$x(\text{甘油})=\text{甘油的摩尔分数}=\frac{n(\text{甘油})}{\text{总的物质的量}}=\frac{0.50}{2.50}=0.20$$

$$x(\text{水})=\text{水的摩尔分数}=\frac{n(\text{水})}{\text{总的物质的量}}=\frac{2.00}{2.50}=0.80$$

验证：摩尔分数的总和为0.20+0.80=1.00

16.75 已知2.0mol/L乙酸(分子量为60)水溶液的密度是1.02g/mL，计算溶液中乙酸的摩尔分数。

解 ☞ 每升溶液中(2.0 mol 酸)(60.0 g/mol)=120 g 酸

$$(1.000\text{ L})(1.02\text{ kg/L})=1.02\text{ kg 溶液}=1020\text{ g 溶液}$$

$$(1020\text{ g 溶液})-(120\text{ g 酸})=900\text{ g 水}$$

$$(900\text{ g } H_2O)\left(\frac{1\text{ mol } H_2O}{18.0\text{ g } H_2O}\right)=50\text{ mol } H_2O \qquad x(\text{酸})=\frac{2.0\text{ mol}}{(50\text{ mol})+(2.0\text{ mol})}=0.038$$

16.76 某溶液125g水中含有10.0g乙酸，则溶液分别用(a)乙酸和水的摩尔分数；(b)质量摩尔浓度来表示的浓度分别是多少？

解 ☞ (a) $(10.0\text{ g } HC_2H_3O_2)\left(\frac{1\text{ mol } HC_2H_3O_2}{60.0\text{ g } HC_2H_3O_2}\right)=0.167\text{ mol } HC_2H_3O_2$

$$(125\text{ g } H_2O)\left(\frac{1\text{ mol } H_2O}{18.0\text{ g } H_2O}\right)=6.94\text{ mol } H_2O$$

$$x(\text{酸})=\frac{0.167}{0.167+6.94}=0.0235 \qquad x(\text{水})=1.0000-0.0235=0.9765$$

(b) $\frac{0.167\text{ mol } HC_2H_3O_2}{0.125\text{ kg } H_2O}=1.34\text{m}$[1]

16.77 当把120 g乙酸溶于下列各物质中时，求所得溶液中乙酸的摩尔分数和质量摩尔浓度：(a)100g水；(b) 100g乙醇。

解 ☞ (a)在水中

1) 曾用于表示质量摩尔浓度单位，现已禁用。为保持原书风格，中译本保留了这种用法。——译者注。

$$\frac{2.00\ \text{mol 乙酸}}{0.10\ \text{kg 水}}=20\ \text{m} \qquad x(\text{乙酸})=\frac{2.00\ \text{mol}}{(2.00+5.55)\text{mol}}=0.265$$

(b)在乙醇

$$\frac{2.00\ \text{mol 乙酸}}{0.10\ \text{kg 乙醇}}=20\ \text{m} \qquad x(\text{乙酸})=\frac{2.00\ \text{mol}}{(2.00+2.17)\text{mol}}=0.480$$

16.78 2.03mol/L 乙酸溶液的密度为 1.017g/mL，计算该溶液的质量摩尔浓度。

解答 1L 该溶液含 2.03 mol 的溶质，质量为 1017 g。其中乙酸为 2.03mol×60.0g/mol=122g，所以 1017－122＝895g，故质量摩尔浓度为

$$\frac{2.03\text{mol 溶质}}{0.895\text{kg 水}}=2.27\text{mol/kg}$$

16.79 配制下列浓度的溶液，需要多少克的 NH_4Cl 溶解于 100g 的水中？

(a)1.10m NH_4Cl 溶液；(b)75%的质量是水的溶液；(c)摩尔分数为 0.15 的 NH_4Cl 溶液。

解答 (a) $(100\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{1.10\ \text{mol}}{1000\ \text{g}\ H_2O}\right)\left(\frac{53.5\ \text{g}}{\text{mol}}\right)=5.88\ \text{g}$

(b) $(100\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{25.0\ \text{g}\ NH_4Cl}{75.0\ \text{g}\ H_2O}\right)=33.3\ \text{g}$

(c) $(100\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18.0\ \text{g}\ H_2O}\right)=5.55\ \text{mol}\ H_2O$

$(5.55\ \text{mol}\ H_2O)\left(\frac{0.15\ \text{mol}\ NH_4Cl}{0.85\ \text{mol}\ H_2O}\right)\left(\frac{53.5\ \text{g}}{\text{mol}\ NH_4Cl}\right)=52.5\ \text{g}$

16.80 20.0 g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶解在 125g 的水中，求该溶液的质量摩尔浓度为多少？

解答 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 的分子量为 342，则其质量摩尔浓度为

$$m=\frac{n(\text{溶质})}{\text{溶剂的质量(kg)}}=\frac{(20.0\ \text{g})/(342\ \text{g/mol})}{0.125\ \text{kg}}=0.468\ \text{mol/kg}$$

16.81 若某乙醇溶液的质量摩尔浓度是 1.54mol/kg，那么 2.50kg 水中溶有多少克的乙醇？

解答 乙醇的分子量是 46.1g/mol。由于质量摩尔浓度为 1.54m，即 1 kg 水中溶有 1.54mol 乙醇，所以 2.50kg 水中溶有(2.50×1.54)＝3.85mol 乙醇，即 3.85×46.1＝177g 乙醇。

16.82 计算某硫酸溶液的(a)物质的量浓度；(b)质量摩尔浓度。已知该硫酸溶液的密度为 1.198g/cm³，质量分数为 27%。

解答 (a)每立方厘米的酸溶液为 1.198g，所以其中硫酸的质量为(0.270)(1.198)＝0.324g

由于硫酸的分子量为 98.1，则

$$M=\frac{n(H_2SO_4)}{\text{溶液的体积(L)}}=\frac{(0.324\ \text{g})/(98.1\ \text{g/mol})}{(1\ \text{cm}^3)(10^{-3}\ \text{L/cm}^3)}=3.30\ \text{mol/L}$$

(b)通过(a)，我们知道每升溶液中有 3.30mol 也就是 324g 溶质，因此每升溶液中的水有 1198－324＝874g，则

$$m^{1)}=\frac{n(\text{溶质})}{\text{溶剂的质量(kg)}}=\frac{3.30\ \text{mol}\ H_2SO_4}{0.874\ \text{kg}\ H_2O}=3.78\ \text{mol/kg}$$

16.83 计算下列溶液的质量摩尔浓度：(a)0.65mol 葡萄糖溶于 250g 水；(b)45g 葡萄糖溶于 1.00kg水；(c)18g 葡萄糖溶于 200g 水中。

解答 (a) $\frac{0.65\ \text{mol}}{0.250\ \text{kg}}=2.6\ \text{m}$　(b) $\left(\frac{45\ \text{g 葡萄糖}}{\text{kg 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol 葡萄糖}}{180\ \text{g 葡萄糖}}\right)=0.25\ \text{m}$

(c) $\left(\frac{18\ \text{g 葡萄糖}}{200\ \text{g 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol 葡萄糖}}{180\ \text{g 葡萄糖}}\right)\left(\frac{10^3\ \text{g}}{\text{kg}}\right)=0.50\ \text{m}$

16.84 多少克的 $CaCl_2$ 加入到 300mL 的水中可使溶液的质量摩尔浓度为 2.46mol/kg？

解答 假设水的密度为 1.00g/mL

$$(300\ \text{mL 水})\left(\frac{1.00\ \text{g 水}}{\text{mL 水}}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}}{10^3\ \text{g}}\right)\left(\frac{2.46\ \text{mol}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{111\ \text{g}\ CaCl_2}{\text{mol}}\right)=81.9\ \text{g}\ CaCl_2$$

16.85 某一溶液含有 57.5mL 的乙醇和 600mL 的苯。每 1 000g 的苯里含有多少克的乙醇？该溶液的质量摩尔浓度为多少？已知乙醇的密度为 0.800g/mL，苯的密度为

1) 国家标准规定，溶质 B 的质量摩尔浓度用符号 b_B 或 m_B 表示。——译者注

0.900g/mL。

解 $(57.5\ \mathrm{mL\ C_2H_5OH})\left(\frac{0.800\ \mathrm{g}}{\mathrm{mL}}\right)=46.0\ \mathrm{g\ C_2H_5OH}$　$(600\ \mathrm{mL\ C_6H_6})$

$$\left(\frac{0.900\ \mathrm{g}}{\mathrm{mL}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{kg}}{1000\mathrm{g}}\right)=0.540\ \mathrm{kg\ C_6H_6}$$

$$\frac{46.0\ \mathrm{g\ C_2H_5OH}}{0.540\ \mathrm{kg\ C_6H_6}}=\frac{85.2\ \mathrm{g\ C_2H_5OH}}{\mathrm{kg\ C_6H_6}}$$

$$\left(\frac{85.2\ \mathrm{g\ C_2H_5OH}}{\mathrm{kg}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{mol\ C_2H_5OH}}{46.0\ \mathrm{g\ C_2H_5OH}}\right)=1.85\ \mathrm{mol/kg}$$

16.86 质量摩尔浓度为 1.00mol/kg 的溶液，其溶质的摩尔分数是多少？

解 已知 1kg 的水中含有 1.00mol 的溶质，则

$$(1.00\ \mathrm{kg})\left(\frac{10^3\ \mathrm{g}}{\mathrm{kg}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{mol\ H_2O}}{18.0\ \mathrm{g\ H_2O}}\right)=55.6\ \mathrm{mol\ H_2O}\qquad x=\frac{1.00}{1.00+55.6}=0.0177$$

16.87 某一水溶液标明 $HClO_4$ 的含量为 35%，密度为 1.251g/cm³。则该溶液的物质的量浓度和质量摩尔浓度分别是多少？

解 假设有 1.000L 的溶液，则其质量为 1.251kg=1251g。其中 $HClO_4$ 的物质的量为

$$(1251\ \mathrm{g}\ 溶液)\left(\frac{35.0\ \mathrm{g\ HClO_4}}{100.0\ \mathrm{g}\ 溶液}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{mol\ HClO_4}}{100.5\ \mathrm{g\ HClO_4}}\right)=4.36\ \mathrm{mol\ HClO_4}$$

质量摩尔浓度为$\frac{4.36\ \mathrm{mol\ HClO_4}}{1.251\ \mathrm{kg}\ (0.650)}=5.36\ \mathrm{mol/kg}$　　物质的量浓度为 4.36 mol/L

16.88 将 0.0135kg $C_{12}H_{22}O_{11}$ 溶于一定量的水中，使得溶液的体积恰好为 0.1000L。已知该溶液的密度为 1.050kg/L，计算其物质的量浓度和质量摩尔浓度。

解 $(0.0135\ \mathrm{kg\ C_{12}H_{22}O_{11}})\left(\frac{1\ \mathrm{mol\ C_{12}H_{22}O_{11}}}{342\ \mathrm{g\ C_{12}H_{22}O_{11}}}\right)\left(\frac{1000\mathrm{g}}{\mathrm{kg}}\right)=0.0395\ \mathrm{mol\ C_{12}H_{22}O_{11}}$

$$(0.1000\ \mathrm{L})\left(\frac{1.050\ \mathrm{kg}}{\mathrm{L}}\right)=0.1050\ \mathrm{kg}\ 溶液\quad (0.1050\ \mathrm{kg})-(0.0135\ \mathrm{kg})=0.0915\ \mathrm{kg\ H_2O}$$

$$\frac{0.0395\ \mathrm{mol}}{0.100\ \mathrm{L}}=0.395\ \mathrm{mol/L}\qquad \frac{0.0395\ \mathrm{mol}}{0.0915\ \mathrm{kg}}=0.432\ \mathrm{mol/kg}$$

16.89 将 50mL 浓硝酸(密度为 1.42g/mL，质量分数为 69.8%)稀释成密度为 1.11g/mL，质量分数为 19%的稀硝酸，体积变为多少？分别求浓硝酸和稀硝酸的物质的量浓度和质量摩尔浓度。

解 $(50.0\ \mathrm{mL}\ 溶液)\left(\frac{1.42\ 溶液}{\mathrm{mL}\ 溶液}\right)\left(\frac{69.8\ \mathrm{g\ HNO_3}}{100\ \mathrm{g}\ 溶液}\right)=49.6\ \mathrm{g\ HNO_3}$

$$(49.6\ \mathrm{g\ HNO_3})\left(\frac{100\ \mathrm{g}\ 溶液}{19.0\ \mathrm{g\ HNO_3}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{mL}}{1.11\ \mathrm{g}}\right)=235\ \mathrm{mL}\ (49.6\ \mathrm{g\ HNO_3})\left(\frac{1\ \mathrm{mol\ HNO_3}}{63.0\ \mathrm{g\ HNO_3}}\right)=0.787\ \mathrm{mol\ HNO_3}$$

$$\frac{0.787\ \mathrm{mol}}{0.0500\ \mathrm{L}}=15.7\ \mathrm{mol/L}\qquad \frac{0.787\ \mathrm{mol}}{0.235\ \mathrm{L}}=3.35\ \mathrm{mol/L}\qquad (50.0\ \mathrm{mL})\left(\frac{1.42\ \mathrm{g}}{\mathrm{mL}}\right)=71.0\ \mathrm{g}\ 溶液$$

$$m(\mathrm{H_2O})=71.0\ \mathrm{g}-49.6\ \mathrm{g}=21.4\ \mathrm{g\ H_2O}\quad \frac{0.787\ \mathrm{mol}}{0.0214\ \mathrm{kg}}=36.8\ \mathrm{mol/kg}$$

$$(235\ \mathrm{mL})\left(\frac{1.11\ \mathrm{g}}{\mathrm{mL}}\right)=261\ \mathrm{g}\ 溶液\qquad 水的质量=261\ \mathrm{g}-49.6\ \mathrm{g}=211\ \mathrm{g}$$

$$\frac{0.787\ \mathrm{mol}}{0.211\ \mathrm{kg}}=3.73\ \mathrm{mol/kg}$$

16.90 将 50mL 乙醇(密度为 0.789g/mL)加入到 50mL 的水(密度为 1.00g/mL)中，得到的溶液体积为 95mL，计算该溶液中乙醇的物质的量浓度，质量摩尔浓度和摩尔分数。并求在乙醇中水的质量摩尔浓度。

解 $(50\ \mathrm{mL})\left(\frac{0.789\ \mathrm{g}}{\mathrm{mL}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{mol}}{46.0\ \mathrm{g}}\right)=0.86\ \mathrm{mol\ C_2H_5OH}$

$$(50\ \mathrm{mL})\left(\frac{1.0\ \mathrm{g}}{\mathrm{mL}}\right)\left(\frac{1\ \mathrm{mol}}{18\ \mathrm{g}}\right)=2.8\ \mathrm{mol\ H_2O}$$

$$质量摩尔浓度=\frac{0.86\ \mathrm{mol\ C_2H_5OH}}{0.050\ \mathrm{kg\ H_2O}}=17\ \mathrm{mol/kg}$$

$$摩尔分数=\frac{0.86\ \mathrm{mol}}{0.86\ \mathrm{mol}+2.8\ \mathrm{mol}}=0.23\qquad 物质的量浓度=\frac{0.86\ \mathrm{mol}}{0.095\ \mathrm{L}}=9.1\ \mathrm{mol/L}$$

$$水的质量摩尔浓度=\frac{2.8\ mol\ H_2O}{(0.050\ L)(0.789\ kg/L)C_2H_5OH}=71\ mol/kg$$

16.91 对于分子量为 W 的溶质，证明其物质的量浓度 M 与质量摩尔浓度 m 之间的关系可由下式表示：

$$M\left(\frac{W}{1000}+\frac{1}{m}\right)=d$$

其中 d 是溶液的密度，单位为 g/mL(提示：表示出每毫升溶液中所包含的溶质的质量为 $MW/1000$g，溶剂的质量为 M/m g)并用此关系验证题 16.87 和 16.88。

解 每毫升溶液中所包含的溶质的质量为

$$\left(\frac{M\ mol}{L}\right)\left(\frac{1\ L}{10^3\ mL}\right)\left(\frac{W\ g}{mol}\right)=\frac{MW}{1000}g\ /mL\ 溶液$$

每毫升溶液中所包含的溶剂的质量为

$$\left(\frac{M\ mol\ 溶质}{L}\right)\left(\frac{kg\ 溶剂}{m\ mol\ 溶质}\right)\left(\frac{L}{10^3\ mL}\right)\left(\frac{10^3\ g}{kg}\right)=\frac{M}{m}g\ /mL\ 溶液$$

$$密度=\frac{总质量\ g}{mL}=\frac{MW}{1000}+\frac{M}{m}=M\left(\frac{W}{1000}+\frac{1}{m}\right)$$

16.92 证明溶液中所有组分的摩尔分数之总和一定等于 1.00。

解 在一个由 A,B,C,……混合而成的溶液里

$$x(A)=\frac{a\ mol\ A}{(a\ mol\ A)+(b\ mol\ B)+(c\ mol\ C)+\cdots}$$

同样 B 和 C 的摩尔分数也与之类似，所以所有组分的摩尔分数之和为

$$\frac{(a\ mol\ A)+(b\ mol\ B)+(c\ mol\ C)+\cdots}{(a\ mol\ A)+(b\ mol\ B)+(c\ mol\ C)+\cdots}=1$$

16.93 质量分数为 10.0%的 KCl 水溶液的密度为 1.06g/mL，计算此溶液中 KCl 的物质的量浓度、质量摩尔浓度和摩尔分数。

解 在每 100.0 g 溶液中

$$(10.0\ g\ KCl)\left(\frac{1\ mol}{74.5\ g}\right)=0.134\ mol\ KCl \quad 且 \quad (90.0\ g\ H_2O)\left(\frac{1\ mol}{18.0\ g}\right)=5.00\ mol\ H_2O$$

$$(100\ g\ 溶液)\left(\frac{1\ mL}{1.06\ g}\right)=94.3\ mL=0.0943\ L$$

$$物质的量浓度=\frac{0.134\ mol\ KCl}{0.0943\ L}=1.42\ mol/L \quad 质量摩尔浓度=\frac{0.134\ mol\ KCl}{0.0900\ kgH_2O}=1.49\ mol/kg$$

$$摩尔分数=\frac{0.134\ mol}{(0.134\ mol)+(5.00\ mol)}=0.0261$$

第 17 章 溶液的性质

17.1 Raoult 定律和蒸气压降低

17.1 在 40℃时，甲醇-乙醇溶液的蒸气压（以 torr[1] 表示）可用公式表示为：$P=119x+135$，其中 x 是甲醇的摩尔分数。请问：在此温度下，纯甲醇和乙醇的蒸气压各为多少？

解答 如果 $x=0$，$P=135$ torr

如果 $x=1$，$P=119+135=254$ torr

17.2 液态的 $C_2H_4Br_2$ 和 $C_3H_6Br_2$ 在 85℃时蒸气压分别为 173 和 127torr。假设二者可以任意比例范围组成一系列理想溶液，试问：(a)若 10.0g $C_2H_4Br_2$ 溶于 80.0g $C_3H_6Br_2$ 中，计算在 85℃时二者的分压力和液面上的总压力；(b)当上述溶液与其蒸气平衡时，计算蒸气中 $C_2H_4Br_2$ 的摩尔分数；(c)85℃时，若溶液与其蒸气处于平衡，且蒸气中二组分的摩尔比为 50∶50，求该溶液中 $C_2H_4Br_2$ 的摩尔分数是多少？

解答 (a) $(10.0\ \text{g}\ C_2H_4Br_2)\left(\dfrac{1\ \text{mol}\ C_2H_4Br_2}{188\ \text{g}\ C_2H_4Br_2}\right)=0.0532\ \text{mol}\ C_2H_4Br_2$

$$(80.0\ \text{g}\ C_3H_6Br_2)\left(\frac{1\ \text{mol}\ C_3H_6Br_2}{202\ \text{g}\ C_3H_6Br_2}\right)=0.396\ \text{mol}\ C_3H_6Br_2$$

$$x(C_2H_4Br_2)=\frac{0.0532}{0.0532+0.396}=0.118$$

$$P(C_2H_4Br_2)=P^\circ x(C_2H_4Br_2)=(173\ \text{torr})(0.118)=20.4\ \text{torr}$$

$$P(C_3H_6Br_2)=P^\circ x(C_3H_6Br_2)=(127\ \text{torr})(0.882)=112\ \text{torr}$$

$$P(\text{总})=132\ \text{torr}$$

(b) $x(C_2H_4Br_2)=\dfrac{20.4\ \text{torr}}{132\ \text{torr}}=0.155$

(c) $P(C_2H_4Br_2)=P(C_3H_6Br_2)=173\,x(C_2H_4Br_2)=127(1-x(C_2H_4Br_2))$

$$300x=127$$

$$x=0.423$$

17.3 纯液体 A 的蒸气压为 0.80atm。当把不挥发性物质 B 加入到该溶剂后，其蒸气压降低到 0.60atm。试求溶液中化合物 B 的摩尔分数。

解答 $P=xP^\circ$ $\quad x(A)=\dfrac{P}{P^\circ}=\dfrac{0.60\ \text{atm}}{0.80\ \text{atm}}=0.75$ $\quad x(B)=1-x(A)=1-0.75=0.25$

17.4 在 26℃时纯水的蒸气压为 25.21torr。今将 20.0g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶于 70g 水中，试求此溶液的蒸气压。

解答 $\dfrac{20.0\ \text{g 葡萄糖}}{180\ \text{g/mol}}=0.111\ \text{mol 葡萄糖}$，$\dfrac{70.0\ \text{g}\ H_2O}{18.0\ \text{g/mol}}=3.89\ \text{mol}\ H_2O$

$$x(H_2O)=\frac{3.89}{0.111+3.89}=0.972$$

$$P=P^\circ x(H_2O)=(25.21\ \text{torr})(0.972)=24.5\ \text{torr}$$

17.5 25℃时纯水的蒸气压为 23.76torr。当 90.0g 水中含有 5.40g 某不挥发性溶质时，溶液的蒸气压为 23.32torr。计算该溶质的摩尔质量。

解答

$$P=P^\circ x$$

$$x=\frac{23.32\ \text{torr}}{23.76\ \text{torr}}=0.981=\frac{5.00}{5.00+z}$$

$$(5.00+z)(0.981)=5.00$$

$$z=0.0968\ \text{mol}$$

---

1) "torr"为非法定单位。1 torr$=1.333\times10^2$Pa。为保持原书风格，中译本保留了这种单位用法。——译者注

$$\frac{5.40\ g}{0.0968\ mol}=55.8\ g.mol$$

17.6 在20℃时甲醇和乙醇的蒸气压分别为94和44torr。由于二者性质接近，可以以任意浓度组成近似遵守Raoult定律的二元体系。若20g CH_3OH 与100g C_2H_5OH 相互混合，计算甲醇和乙醇的分压力及液面上的总压力；并应用Dalton定律计算液面上蒸气的组成。

解 在两种液体的理想溶液中，溶质与溶剂并无明显的界限，拉乌尔定律对任一种组分都有效。因此当两种液体混合成理想溶液时，每一种液体的分压力等于其蒸气压乘以其在溶液中的摩尔分数。甲醇与乙醇的分子量分别是32与46。

甲醇的分压为

$$(94\ torr)\left[\frac{\frac{20}{32}mol\ CH_3OH}{\frac{20}{32}mol\ CH_3OH+\frac{100}{46}mol\ C_2H_5OH}\right]=(94\ torr)(0.22)=21\ torr$$

乙醇的分压为

$$(44\ torr)\left[\frac{\frac{100}{46}mol\ C_2H_5OH}{\frac{20}{32}mol\ CH_3OH+\frac{100}{46}mol\ C_2H_5OH}\right]=(44\ torr)(0.78)=34\ torr$$

总压力等于各组分的压力之和(Dalton定律)，即 $P_{总}=(21+34)torr=55torr$。Dalton定律同时也表明混合气体中各组分的摩尔分数等于其压力的分数，即分压除以总压力的值。

$$蒸气中\ CH_3OH\ 的摩尔分数=\frac{P}{P_{总}}=\frac{21\ torr}{55\ torr}=0.38$$

$$蒸气中\ C_2H_5OH\ 的摩尔分数=\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{总}}=\frac{34\ torr}{55\ torr}=0.62$$

既然理想气体的摩尔分数与体积分数相等，那么我们可以说蒸气中包含38%甲醇(体积百分比)。注意：易挥发性的物质甲醇在蒸气中的含量(摩尔分数0.38)高于在液相中的含量(摩尔分数0.22)。

17.7 在30℃时纯苯(分子量为78.1g/mol)的蒸气压为121.8torr。在250g苯中溶入15.0g不挥发性物质，所形成的溶液的蒸气压为120.2torr。请问溶质的分子量大约是多少？

解 假设溶质的分子量为 W。

250g苯的物质的量为

$$\frac{250\ g}{78.1\ g/mol}=3.20\ mol$$

15.0g溶质的物质的量为

$$\frac{15.0}{W}mol$$

代入关系式：溶液蒸气压=(纯溶剂的蒸气压)(溶剂摩尔分数)

$$120.2\ torr=(121.8\ torr)\left[\frac{3.20\ mol}{(15.0/W)mol+3.20\ mol}\right]\quad 即\quad 120.2=(121.8)\left(\frac{3.20W}{15.0+3.20W}\right)$$

解得 $W=350$。注意：计算的精确性受到121.8−120.2的限制，表现为膨胀。这个结果只有精确到1/16时有效。

17.8 28℃时纯水的蒸气压为28.35torr。在1000g水中溶入68g果糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)，计算28℃时此溶液的蒸气压。

解

$$68g\ C_{12}H_{22}O_{11}物质的量=\frac{68\ g}{342\ g/mol}=0.20\ mol\ C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$1000g\ H_2O\ 物质的量=\frac{1000\ g}{18.02\ g/mol}=55.49\ mol\ H_2O$$

$$总物质的量=(0.20+55.49)mol=55.69\ mol$$

$$摩尔分数(C_{12}H_{22}O_{11})=\frac{0.20}{55.69}=0.0036\quad 摩尔分数(H_2O)=\frac{55.49}{55.69}=0.9964$$

• 第一种方法

溶液的蒸气压=(纯溶剂的蒸气压)(溶剂的摩尔分数)=(28.35torr)×(0.9964)=28.25torr

• 第二种方法

蒸气压下降值 $= \Delta P =$ (纯溶剂的蒸气压)(溶质的摩尔分数) $= (28.35\text{torr}) \times (0.0036) = 0.10\text{torr}$

溶液的蒸气压 $= (28.35 - 0.10)\text{torr} = 28.25\text{torr}$

17.9　在相同温度时，苯和甲苯的蒸气压分别为 119 和 37.0torr。今由苯和甲苯组成溶液，其中甲苯的摩尔分数为 0.500。当溶液与其蒸气平衡时，计算蒸气中甲苯的摩尔分数。

解 ☞　假设理想情况

$$P_b = x_b P_b^\circ = 0.500(119\ \text{torr}) = 59.5\ \text{torr}$$

$$P_t = x_t P_t^\circ = 0.500(37.0\ \text{torr}) = 18.5\ \text{torr}$$

$$P_{总} = 78.0\ \text{torr}$$

$$甲苯的摩尔分数 = \frac{18.5\ \text{torr}}{78.0\ \text{torr}} = 0.237$$

17.10　在 30℃时苯和甲苯混合，气液平衡时，试求当苯的摩尔分数分别为 0.400 和 0.600 时蒸气的组成？已知 $P_b^\circ = 119\text{torr}$，$P_t^\circ = 37.0\text{torr}$。

解 ☞　$P_b = (0.400)(119\ \text{torr}) = 47.6\ \text{torr}$　　$P_t = (0.600)(37.0\ \text{torr}) = 22.2\ \text{torr}$

$$P_{总} = (47.6 + 22.2)\text{torr} = 69.8\ \text{torr}$$

蒸气的组成决定于道尔顿分压定律

$$x_b = \frac{P_b}{P_{总}} = \frac{47.6\ \text{torr}}{69.8\ \text{torr}} = 0.682 \qquad x_t = \frac{22.2\ \text{torr}}{69.8\ \text{torr}} = 0.318 = 1.000 - 0.682$$

与之类似，当甲苯的摩尔分数为 0.400 时有

$$x_b = \frac{71.5}{86.3} = 0.829 \qquad x_t = \frac{14.8}{86.3} = 0.171$$

17.11　在 30℃时，苯和甲苯的蒸气压分别为 119 和 37.0torr。假设两液体组成理想溶液，试画出 30℃时蒸气压-溶液组成的关系曲线，曲线中应包括气液平衡时液面上蒸气压的组成。

解 ☞　见图 17.1。每个组分的蒸气压可通过不同的几个点计算出来，通过它们画一条表示压力和组成关系的平滑曲线（理想溶液的液相线是连接纯组分蒸气压的直线）。

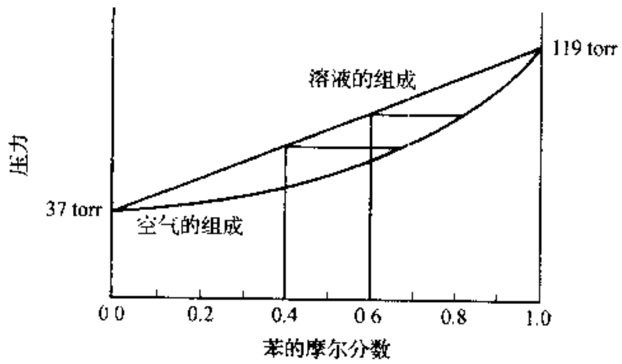


图 17.1

举个例子：

当

$$x_b = 0.25 \quad P_b = (0.25)(119\ \text{torr}) = 30\ \text{torr}$$

$$x_t = 0.75 \quad P_t = (0.75)(37\ \text{torr}) = 28\ \text{torr}$$

$$P_{总} = 58\ \text{torr}$$

在蒸气相中，有

$$x_b = \frac{30\ \text{torr}}{58\ \text{torr}} = 0.52$$

17.12　50℃时纯 CS_2 的蒸气压为 854torr。将 2.0g 硫溶于 100g CS_2 中，所形成的溶液的蒸气压为 849.9torr。请写出该硫分子的分子式。

解 ☞　根据 Raoult 定律可以计算 CS_2 的摩尔分数：

$$x = \frac{P}{P^{\circ}} = \frac{848.9\ \text{torr}}{854\ \text{torr}} = 0.994$$

所以硫(S_x)分子的摩尔分数为 0.006,所以硫分子的质量摩尔浓度为

$$\frac{0.006\ \text{mol}}{(0.994\ \text{mol}\ CS_2)(76\ \text{g/mol})(1\ \text{kg}/10^3\ \text{g})} = 0.079\ \text{mol/kg}$$

因为 0.079mol S_x/kg CS_2 为 20g S_x/kg CS_2,所以硫(S_x)的分子量为

$$\frac{20\ \text{g}}{0.079\ \text{mol}} = 250\ \text{g/mol}$$

即

$$x = \frac{250}{32} = 8$$

所以分子式为 S_8。

17.13 计算在 75℃时含有 0.100m 非电解质的水溶液的蒸气压比纯水的蒸气压降低了多少?

解 纯水的蒸气压 P_A° 在 75℃时计算如下

$$\log\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{2.30}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{9720\ \text{cal}}{2.30(1.987\ \text{cal/mol}\cdot\text{K})}\left(\frac{1}{348} - \frac{1}{373}\right) = 0.410$$

$$P_2/P_1 = 2.57 \qquad P_1 = 296\ \text{torr}$$

所以当溶质的浓度为 0.100m 时,溶液蒸气压降低了

$$\Delta P = mM_AP_A^{\circ} = \left(\frac{0.100\ \text{mol}}{1000\ \text{g}}\right)\left(\frac{18.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)(296\ \text{torr}) = 0.533\ \text{torr}$$

17.14 乙苯(P_e°=10.0torr)和甲苯(P_m°=37.0torr)形成的理想溶液中,乙苯的摩尔分数为 0.35。当气液达到平衡时,计算蒸气的组成及液面上的总压力。

解 $P_e = x_eP_e^{\circ} = (0.35)(10.0\ \text{torr}) = 3.5\ \text{torr} \qquad P_t = x_tP_t^{\circ} = (0.65)(37.0\ \text{torr}) = 24\ \text{torr}$

每一种物质在蒸气相的摩尔分数与其在蒸气相的压力相对应,所以蒸气相的摩尔分数分别是

$$x_e = \frac{3.5\ \text{torr}}{(3.5 + 24)\text{torr}} = 0.13 \qquad P_{总} = (3.5 + 24)\text{torr} \approx 28\ \text{torr}$$

(易挥发的物质在蒸气相的摩尔分数大于它在液相中的摩尔分数。)

17.15 在 50℃时纯苯的蒸气压为 268torr。今欲得到蒸气压为 167.0torr 的苯溶液,请问在每摩尔苯中需加入多少摩尔不挥发性溶质?

解 $P_b = x_bP_b^{\circ} \qquad x_b = P_b/P_b^{\circ} = 167.0\ \text{torr}/268\ \text{torr} = 0.623$

$$x_u = 1.000 - 0.623 = 0.377$$

所以每 0.623 mol 的苯要加入 0.377 mol 的溶质,即每摩尔苯要加入溶质

$$0.377/0.623 = 0.605\ \text{mol}$$

17.16 在 25℃时甲醇的蒸气压为 96.0torr。请问当甲醇溶液中甲醇的摩尔分数为多少时,液面上的蒸气中甲醇的分压力为 23.0torr?

解

$$x = \frac{P}{P^{\circ}} = \frac{23.0\ \text{torr}}{96.0\ \text{torr}} = 0.240$$

17.17 在 25℃时苯和乙醇的蒸气压分别为 100 和 44torr。假设二者形成理想溶液,若将 10.0g苯和 10.0g 乙醇混合,计算 25℃时所得溶液液面上的蒸气压。

解 $(10.0\ \text{g}\ C_6H_6)\left(\frac{1\ \text{mol}}{78.0\ \text{g}}\right) = 0.128\ \text{mol}\ C_6H_6$

$$(10.0\ \text{g}\ C_2H_5OH)\left(\frac{1\ \text{mol}}{46.0\ \text{g}}\right) = 0.217\ \text{mol}\ C_2H_5OH$$

$$x_b = \frac{0.128\ \text{mol}}{(0.128+0.217)\text{mol}} = 0.371 \qquad x_a = 1.000 - 0.371 = 0.629$$

$$P_b = x_bP^{\circ}_b = (0.371)(100\ \text{torr}) = 37.1\ \text{torr} \qquad P_a = x_aP_a^{\circ} = (0.629)(44\ \text{torr}) = 28\ \text{torr}$$

$$P_{总} = 65\ \text{torr}$$

17.18 估算在 100℃时 1.0mol/kg 水溶液的蒸气压比纯水的蒸气压降低了多少?

解 水的正常沸点是 100℃,所以

$$P^{\circ}(H_2O) = 1.00\ \text{atm} \qquad M(H_2O) = 18.0\ \text{g/mol}$$

$$\Delta P = mM_AP_A^{\circ} = \left(\frac{1.0\ \text{mol}}{1000\text{g}}\right)\left(\frac{18.0\ \text{g}}{\text{mol}}\right)(1.0\ \text{atm}) = 0.018\ \text{atm} = 14\ \text{torr}$$

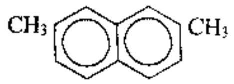
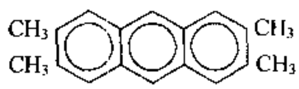
17.2　凝固点下降与沸点上升

表 17.1　几种溶剂的沸点上升和凝固点下降数据

溶剂	正常沸点/℃	K_b/(℃/m)	凝固点/℃	K_f/(℃/m)
乙酸	118.9	3.1	16.6	3.9
苯	80.1	2.53	5.5	5.12
氯仿	61.2	3.63	—	-
萘		---	80.22	6.85
水	100.0	0.512	0.00	1.86

在以下问题中，我们用 t 表示摄氏温度，用 T 表示绝对温度。

17.19　分别将(a)、(b)两物质溶于苯中，使其浓度均为 15.6 g/kg，计算两种溶液的凝固点。

(a) 　(b) 

解答　(a)　$(15.6\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{156\ \text{g}}\right)=0.100\ \text{mol}$

因为溶质溶解在 1kg 的溶剂中，质量摩尔浓度为 0.100m

$$\Delta t=(0.100\ \text{m})(4.9\ ℃/\text{m})=0.49℃=5.5℃-t$$

$$t=(5.5-0.49)℃=5.0℃$$

(b)　$(15.6\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{234\ \text{g}}\right)=0.0667\ \text{mol}$

在 1.00kg 苯中

$$\Delta t=(0.0667\ \text{m})(4.9℃/\text{m})=0.33\ ℃=5.5℃-t$$

$$t=(5.5-0.33)℃=5.2\ ℃$$

17.20　试求 10%(质量分数)甲醇水溶液的凝固点。

解答　1.00kg 溶液中包含 0.100kg CH_3OH(和 0.900kg H_2O)

$$(100\ \text{g}\ CH_3OH)\left(\frac{1\ \text{mol}}{32.0\ \text{g}}\right)=3.12\ \text{mol}\qquad \frac{3.12\ \text{mol}}{0.900\ \text{kg}}=3.47\ \text{m}$$

$$\Delta t=Km=(1.86\ ℃/\text{m})(3.47\ \text{m})=6.45\ ℃$$

$$\text{fp}=-6.45\ ℃$$

17.21　若将 10.6g 某不挥发性物质溶于 740g 乙醚中，其沸点升高 0.284℃，试求该物质的分子量。已知乙醚的质量摩尔沸点升高常数为 2.11℃ · kg/mol。

解答

$$\Delta t=Km=0.284\ ℃$$

$$m=\frac{0.284℃}{2.11\ ℃/\text{m}}=0.135\ \text{m}=\frac{0.135\ \text{mol}}{\text{kg}}$$

$$\frac{10.6\ \text{g}}{0.740\ \text{kg 乙醚}}=\frac{14.3\ \text{g}}{\text{kg (乙醚)}}\qquad \frac{14.3\ \text{g/kg}}{0.135\ \text{mol/kg}}=106\ \text{g/mol}$$

17.22　萘的凝固点为 80.6℃。今将 0.512g 某物质溶于 7.03g 萘中，溶液的凝固点为 75.2℃，求该物质的分子量。已知萘的摩尔凝固点降低常数为 6.80℃ · kg/mol。

解答

$$\Delta t_f=(80.6-75.2)℃=5.4\ ℃=K_fm$$

$$m=\frac{5.4\ ℃}{6.80\ ℃/\text{m}}=0.79\ \text{m}=\frac{0.79\ \text{mol}}{\text{kg (溶剂)}}$$

$$\frac{0.512\ \text{g}}{0.00703\ \text{kg}}=\frac{72.8\ \text{g}}{\text{kg}}\qquad \frac{72.8\ \text{g/kg}}{0.79\ \text{mol/kg}}=92\ \text{g/mol}$$

17.23　若甘油($C_3H_5(OH)_3$)与甲醇(CH_3OH)的价格相同，请问作为汽车冷却器的防冻液哪一种更便宜?

解 因为甲醇的分子量比甘油低，因此对于相同质量的甲醇和甘油，甲醇的物质的量比甘油的大。溶质的物质的量大意味着质量摩尔浓度更高，即凝固点更低，因此在给定的凝固点为保护冷却器需要甲醇更少(但实际上，在现代的高温自动冷却器中因甲醇气化太快而不被采用)。

17.24 请问需要在 1.00L 水中加入多少乙醇才能使溶液在−4℉不会凝固？

解

$$-4℉=\frac{5}{9}(-4-32)℃=-20℃$$

$$\Delta t=20℃=Km=(1.86\ ℃/m)(m)$$

$$m=\frac{20\ ℃}{1.86\ ℃/m}=10.7\ m \qquad (10.7\ mol)\left(\frac{46.0\ g}{mol}\right)=495\ g$$

17.25 若一汽车的冷却器装有 12L 水，那么水中加入 5kg 乙二醇时凝固点会降低多少？若要得到相同效果需要加入多少千克甲醇？假设物质的纯度为 100%。

解

$$(5.0\ kg\ C_2H_4(OH)_2)\left(\frac{10^3\ g}{kg}\right)\left(\frac{1\ mol}{62.0\ g}\right)=80.6\ mol \qquad \frac{80.6\ mol}{12\ kg}=6.7\ m$$

$$\Delta t=(1.86\ ℃/m)(6.7\ m)=12℃ \qquad fp=-12℃$$

用甲醇时要得到同样效果，我们需要同样的物质的量，则$(80.6\ mol)\left(\frac{32\ g}{mol}\right)\left(\frac{1\ kg}{10^3\ g}\right)=2.6\ kg$

17.26 将 4.50g 非电解质溶于 125g 水中，溶液的凝固点为−0.327℃。请问该溶质的分子量大约是多少？

解 ·第一种方法

先通过凝固点方程计算出溶液的质量摩尔浓度

$$\Delta t_f=K_f m$$

$$0.372℃=(1.86℃\cdot kg/mol)m$$

$$m=\frac{0.372\ ℃}{1.86\ ℃\cdot kg/mol}=0.200\ mol/kg$$

根据质量摩尔浓度的定义我们可以计算样品中溶质的物质的量

$$n(溶质)=(0.200\ mol\ 溶质/溶剂的质量)(0.125\ kg\ 溶剂)=0.025\ mol$$

所以分子量等于

$$\frac{4.50\ g\ 溶质}{0.025\ mol\ 溶质}=180\ g/mol$$

·第二种方法

对于给定的浓度

$1gH_2O$ 中包含有$\frac{4.50}{125}$ g 溶质，$1000gH_2O$ 中包含有 $1000\left(\frac{4.50}{125}\right)=36.0g$ 溶质

现在，由于 1 mol 溶质溶解在 1000g 水中，导致溶液的凝固点降低 1.86℃。而由于(0.372/1.86)=0.200 mol 溶质溶解在 1000g 的水中使溶液的凝固点下降了 0.372 ℃。这样 0.200 mol 的溶质等于 36g 的溶质，所以溶质的分子量为(36.0g/0.200mol)=180g/mol。

17.27 C_6H_6 的凝固点为 5.5℃。今将 10.0g C_4H_{10} 溶于 200gC_6H_6，请问溶液的凝固点是多少？已知 C_6H_6 的质量摩尔凝固点降低常数为 5.12℃/m。

解

$$(10.0\ g\ C_4H_{10})\left(\frac{1\ mol\ C_4H_{10}}{58.0\ g\ C_4H_{10}}\right)=0.172\ mol\ C_4H_{10} \qquad \frac{0.172\ mol\ C_4H_{10}}{0.200\ kg\ C_6H_6}=0.860\ m$$

$$\Delta t=(5.12\ ℃/m)(0.860\ m)=4.40\ ℃$$

$$t=(5.5-4.4)℃=1.1℃$$

17.28 某水溶液的沸点为 100.50℃，求该溶液的凝固点。

解

$$m=\Delta t_b/K_b=\Delta t_f/K_f=(0.50\ ℃)/(0.51\ ℃/m)=\Delta t_f/(1.86\ ℃/m)$$

$$\Delta t_f=1.82° \quad 从而\ t=-1.82℃$$

17.29 请根据相图解释，为什么在水中加入不挥发性溶质时，水的沸点会比正常升高，而凝固点会降低？

解 见图 17.2。由于蒸气压较低时要达到 1atm 所需温度较高(点 A)。用固体-蒸气曲线(不受溶质的影响)横截该曲线，所得的点温度较低(点 B)。

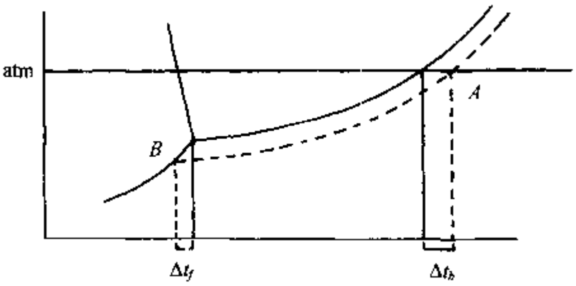


图 17.2

17.30 纯樟脑的凝固点为 178.4℃，其摩尔凝固点降低常数 $K_f = 40.0℃ \cdot kg/mol$。今将一分子量为 125 的化合物 1.50g 溶于 35.0g 樟脑中，试求该溶液的凝固点。

解 第一步算出溶液的质量摩尔浓度

$$m \frac{\text{mol 溶质}}{\text{kg 溶剂}} = \frac{(1.50/125)\text{mol 溶质}}{(35/1000)\text{kg 溶剂}} = 0.343\ \text{mol/kg}$$

$$\text{凝固点降低量} = \Delta t_f = K_f m = (40.0℃ \cdot \text{kg/mol})(0.343\ \text{kg/mol}) - 13.7℃$$

$$\text{溶液的凝固点} = (\text{纯溶剂的凝固点}) - \Delta t_f = 178.4 - 137 = 164.7℃$$

17.31 纯三溴甲烷的凝固点为 7.80℃，其 $K_f = 14.4℃/m$。今将某未知化合物 2.58g 溶于 100g 三溴甲烷中，所成溶液凝固点为 5.43℃，请问该化合物的分子量为多少？

解 $\Delta t = (7.80 - 5.43)℃ = 2.37\ ℃ \qquad m = \frac{\Delta t}{K_f} = \frac{2.37\ ℃}{14.4\ ℃/m} = 0.165\ m$

$$\frac{2.58\ \text{g}/0.100\ \text{kg}}{0.165\ \text{mol/kg}} = 156\ \text{g/mol}$$

17.32 某不挥发性物质的实验式为 CH_2O，今将 30.0g 该化合物溶于 800g 水中，溶液的凝固点为 −1.16℃，请写出该化合物的分子式（$K_f = 1.86℃/m$）。

解 溶液的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{\Delta t}{K_f} - \frac{1.16\ ℃}{1.86\ ℃/m} = 0.624\ m \qquad \frac{30.0\ \text{g}}{0.800\ \text{kg 溶剂}} = \frac{37.5\ \text{g}}{\text{kg (溶剂)}}$$

由于 37.5g 溶质的物质的量为 0.624 摩尔，则其摩尔质量为

$$(37.5\text{g}/0.624\text{mol}) = 60.1\text{g/mol}$$

由于该物质的实验式的式量为 30，所以每个分子必有两个经验单位，即分子式为 $C_2H_4O_2$。

17.33 将 2.40g 某化合物溶于 60.0g 苯中后，苯的凝固点降低了 0.10℃。试求该化合物的分子量（苯的 K_f 值为 5.12℃/m）。

解 $m = \frac{\Delta t}{K_f} = \frac{0.10℃}{5.12\ ℃/m} = 0.0195\ m \quad \left(\frac{2.40\ \text{g}}{60.0\ \text{g 苯}}\right)\left(\frac{10^3\ \text{g 苯}}{\text{kg (苯)}}\right) = 40.0\ \text{g/kg 苯}$

即 40g 溶质相当于 0.0195mol，所以其分子量为（40.0g/0.0195mol）= 2050g/mol。

17.34 将 4.80g 某化合物溶于 60.0g 苯，所成溶液的凝固点为 4.50℃。试求该化合物的分子量。

解

$$\Delta t_f = (5.5 - 4.5)℃ = 1.0℃$$

$$m = \frac{\Delta t_f}{K_f} = \frac{1.0\ ℃}{5.1\ ℃/m} - 0.20\ m = 0.20\ \text{mol/kg} \qquad M_{\text{化合物}} = \frac{4.8\ \text{g}/60.6\ \text{g 苯}}{0.20\ \text{mol}/1000\ \text{g 苯}} - 400\ \text{g/mol}$$

17.35 某不挥发性物质的化学式为 $C_nH_{2n}O_n$，今将 288g 该化合物溶于 90.0g 水中，所成溶液在 1.00atm 时沸点为 101.24℃，请写出该化合物的分子式。

解

$$\Delta t_b = (101.24 - 100.00)℃ = 1.24\ ℃$$

$$m = \frac{\Delta t_b}{K_b} = \frac{1.24\ ℃}{0.512\ ℃/m} = 2.42\ m \qquad M = \frac{288\ \text{g}/90.0\ \text{g}\ H_2O}{2.42\ \text{mol}/1000\ \text{g}\ H_2O} = 1320\ \text{g/mol}$$

即分子量为 1320u。如果 $n = 1$，则相应于 CH_2O，质量为 30u。此处，$n = 1320/30 = 44$，故分子式为 $C_{44}H_{88}O_{44}$。

17.36　7.0%(质量)的某化合物水溶液的凝固点为−0.89℃,求该化合物的分子量。

解　质量摩尔浓度=$(\Delta t/\Delta f)$=(0.89℃/1.86℃/m)=0.48m

溶液中溶剂的质量摩尔浓度是 0.48mol/kg,同时溶剂为 70g/kg,所以 70g 为 0.48mol,则分子量为

$$(70g/0.48mol)-150g/mol$$

17.37　请计算(a)将 0.0100mol 葡萄糖溶于 100g 水中所成溶液的凝固点;(b)含有 0.100mol kg萘的苯溶液的凝固点。

解　(a)　溶液的浓度=(0.0100mol/0.100kg)=0.100m

$$\Delta t_f=(1.86℃/m)(0.100m)=0.186℃$$

由于纯水的凝固点是 0.000℃,所以溶液的凝固点为−0.186℃。

(b)　Δt_f=(5.12℃/m)(0.100m)=0.512℃

所以凝固点降低了 0.512℃,从 5.5℃降至 5.0℃。

17.38　3.50g 溶质 X 溶于 50.0g 水所成溶液的体积为 52.5mL,凝固点为−0.86℃。(a)试求 X 的质量摩尔浓度、摩尔分数和物质的量浓度;(b)计算 X 的分子量。

解　(a)　质量摩尔浓度=$(\Delta t/K_f)$=(0.86℃/1.86℃/m)=0.46m

所以每千克水中有 0.46mol 的 X,或是 55.5mol 的水中有 0.46mol 的 X,所以摩尔分数为

$$x(X)=\frac{0.46\ mol}{(0.46+55.5)mol}=0.0082$$

溶液的密度为

$$\frac{(50.0\ g\ H_2O)+(3.50\ g\ X)}{52.5\ mL}=1.02\ g/mL$$

每千克水中有 X

$$\left(\frac{3.50\ g\ X}{50.0\ g\ H_2O}\right)(1000\ g\ H_2O)=70.0\ g$$

溶液的总质量为 1070g,它的总的体积为

$$(1070\ g)\left(\frac{1\ mL}{1.02\ g}\right)=1050\ mL=1.05\ L$$

所以

$$物质的量浓度=\frac{0.46\ mol}{1.05\ L}=0.44\ mol/L$$

(b)

$$\frac{70.0\ g}{0.46\ mol}=152\ g/mol$$

17.39　纯樟脑的凝固点为 174℃,其摩尔凝固点降低常数,即 K_f=40.0℃/m。请解释用樟脑来确定其他化合物分子量的优缺点,并指出樟脑适用于那些溶质。

解　樟脑的摩尔凝固点很低,因此每千克樟脑中只需溶解几摩尔溶质就能准确得到其凝固点降低值。所以大分子量的物质溶于樟脑中,能够准确的测得其凝固点值。该法缺点是能溶于樟脑的物质不多。

17.40　某物质的实验式为 CH_2O,今将 36.0g 该化合物溶于 1.20kg 水中,所成溶液的凝固点为−0.93℃,请写出该化合物的分子式。

解

$$m=\frac{\Delta t}{K_f}=\frac{0.93°}{1.86°/m}=0.50\ m$$

每千克溶剂有质量为 36.0g 的溶质 0.50mol,故

$$\frac{36.0\ g}{1.20\ kg}=30.0\ g/kg\qquad \frac{30.0\ g}{0.50\ mol}=60\ g/mol$$

经验式为 30g 单位,60/30=2。所以分子式为$(CH_2O)_2$ 或 $C_2H_4O_2$。

17.41　分别计算 0.200m 果糖($C_6H_{12}O_6$)的(a)水溶液和(b)乙酸溶液的凝固点。

解　(a)　$\Delta t=K_fm$=(1.86 ℃/m)(0.200 m)=0.372 ℃

$$t=(0.000-0.372)℃=-0.372℃$$

(b)　$\Delta t=K_fm$=(3.9℃/m)(0.200 m)=0.78℃　　t=(16.6−0.78)℃=15.8℃

17.42 将10.0g某非电解质化合物溶于100g苯，所成溶液的凝固点为4.2℃。试求该化合物的分子量。

解 凝固点的变化Δt为：(5.5−4.2)℃＝1.3℃

$$m=(\Delta t/K)=(1.3℃/5.12℃/\text{m})=0.25\text{m}$$

该溶液每千克苯就含有100g溶质，从凝固点的变化情况可以得知该溶液每千克苯中含有0.25mol溶质。所以分子量为

$$100\text{g}/0.25\text{mol}=400\text{g/mol}$$

17.43 区别(a)液体的沸点和正常沸点；(b)凝固点和凝固点降低。

解 (a)沸点是液体蒸气压与周围气压相等时的温度，正常沸点是液体蒸气压为1atm时的温度。(b)凝固点是溶液中开始析出固体时的温度；而凝固点降低则是上述温度与纯溶剂凝固点之差。例如，某苯溶液在4.5℃时开始凝固，其凝固点降低(5.5−4.5)℃＝1.0℃。

17.44 将6.35g某非电解质化合物溶于500g水，所成溶液的凝固点为−0.465℃。试求该化合物的分子量。

解

$$\Delta t=Km \qquad m=\frac{\Delta t}{K}=\frac{0.465℃}{1.86℃/\text{m}}=0.250\ \text{m}=\frac{0.250\ \text{mol}}{\text{kg(溶剂)}}$$

$$\frac{6.35\ \text{g 溶质}}{500\ \text{g 溶剂}}=\frac{12.7\ \text{g 溶质}}{\text{kg (溶剂)}} \qquad \text{MW}=\frac{12.7\ \text{g}}{0.250\ \text{mol}}=50.8\ \text{g/mol}$$

17.45 将3.24g某非电解质化合物溶于200g水，所成溶液的沸点在1atm下为100.130℃。试求该化合物的分子量。

解

$$\Delta t=Km \qquad m=\frac{\Delta t}{K}=\frac{(100.130-100.000)℃}{0.513\ ℃\text{m}}=0.253\ \text{m}=\frac{0.253\ \text{mol}}{\text{kg(溶剂)}}$$

$$\frac{3.24\ \text{g 溶质}}{200\ \text{g 溶剂}}=\frac{16.2\ \text{g 溶质}}{\text{kg (溶剂)}} \qquad \frac{16.2\ \text{g}}{0.253\ \text{mol}}=64.0\ \text{g/mol}$$

17.46 在1atm下，将30.0g果糖(分子量为342g/mol)溶于150g水，计算所成溶液的凝固点和沸点。

解

$$(30.0\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{342\ \text{g}}\right)=0.0877\ \text{mol} \qquad \frac{0.0877\ \text{mol}}{0.150\ \text{kg}}=0.585\ \text{m}$$

$$\Delta t_f=K_f m=(1.86\ ℃/\text{m})(0.858\ \text{m})=1.09\ ℃ \qquad \text{fp}=(0-1.09)℃=-1.09\ ℃$$

$$\Delta t=K_b m=(0.513\ ℃/\text{m})(0.585\ \text{m})=0.300\ ℃ \qquad \text{bp}=(100.000+0.300)℃=100.300℃$$

17.47 纯丙酮的沸点为55.95℃，将3.75g某纯碳氢化合物溶于95.0g丙酮中，所成溶液的沸点为56.50℃。已知丙酮的摩尔沸点升高常数为1.71℃·kg/mol，请问此碳氢化合物的分子量大约为多少？

解 ·第一种方法

通过沸点方程计算质量摩尔浓度

$$\Delta t_b=K_b m\ (56.50-55.95)\ ℃=1.71\text{m}$$

解得$m=0.322$，即每千克溶剂中有0.322mol的溶质。这样就得出已知样品中溶质的物质的量为

$$n(\text{溶质})=\left(0.322\ \frac{\text{mol (溶质)}}{\text{kg (溶剂)}}\right)(0.0950\ \text{kg 溶剂})=0.0306\ \text{mol 溶质}$$

所以

$$\text{MW}=3.75\text{g 溶质}/0.0306\text{mol 溶质}=123\text{g/mol}$$

·第二种方法

对于给定的浓度，1g丙酮含有3.75/95.0g溶质，则1000g丙酮含有1000(3.75/95.0g)＝39.5g溶质。

由于1mol溶质溶于1000g丙酮，使溶液的沸点升高了1.71℃，所以使溶液的沸点升高0.55℃需要每1000g丙酮中有(0.55/1.71)＝0.322mol溶质。故0.322mol的溶质与39.5g的溶质作用一样，因此分子量为(39.5g/0.322mol)＝123g/mol。

17.48 某有机化合物的分子量为58.0g/mol，将24.0g该化合物溶于600g水后，计算在纯水的沸点为99.725℃时对应的大气压下该溶液的沸点。

解 质量摩尔浓度

$$m=\frac{n(\text{溶质})}{\text{溶剂的 kg 数}}=\frac{(24.0/58.0)\text{mol 溶质}}{0.600\ \text{kg 溶剂}}=0.690\ \text{mol/kg}$$

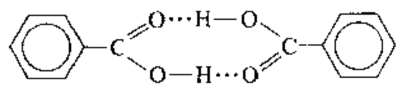
沸点的升高为　$\Delta t_b = K_b m = (0.513℃ \cdot kg/mol)(0.690mol/kg) = 0.354℃$

溶液的沸点 = (纯水的沸点) + $\Delta t_b = (99.725 + 0.354)℃ = 100.079℃$

17.49　一定浓度的安息香酸的苯溶液的凝固点为 3.1℃，沸点为 82.6℃。解释上述现象，并推断两种温度下溶质质点的结构。

解　$m = \dfrac{\Delta t}{K_f} = \dfrac{(5.5 - 3.1)}{5.12℃/m} = 0.47m$　　$m = \dfrac{\Delta t}{K_b} = \dfrac{(82.6 - 80.1)℃}{2.53℃/m} = 0.99m$

从以上结果可以看出溶质粒子的物质的量在沸点时是其在凝固点时的两倍。这是因为安息香酸在低温下通过氢键聚合，但是在较高温度下氢键被打破。



17.50　某不挥发性物质的水溶液沸点为 100.17℃，试求该溶液的凝固点。

解　质量摩尔浓度可通过沸点的升高来计算

$$m = (\Delta t/K_b) = (0.17℃/0.512℃) = 0.33m$$

通过质量摩尔浓度又可计算凝固点的降低

$$\Delta t = K_f m = (1.86℃/m)(0.33m) = 0.62℃$$

凝固点　$t = (0.00 - 0.62)\ ℃ = -0.62℃$

17.51　某不挥发性非电解质含碳 40.0%，氢 6.7%，氧 53.5%。5.00%(质量)该化合物的水溶液沸点为 100.15℃，请写出该化合物的分子式。

解　$(40.0\ g\ C)\left(\dfrac{1\ mol\ C}{12.0\ g\ C}\right) = 3.33\ mol\ C$　　$(6.7\ g\ H)\left(\dfrac{1\ mol\ H}{1.0\ g\ H}\right) = 6.7\ mol\ H$

$$(53.3\ g\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16.0\ g\ O}\right) = 3.33\ mol\ O$$

实验式为 CH_2O，即每个单位的分子量为 30g。

$$m = \frac{\Delta t}{K} = \frac{0.15\ ℃}{0.512\ ℃/m} = 0.29\ m$$

$$\frac{50.0\ g/0.950\ kg\ H_2O}{0.29\ mol/kg\ H_2O} = 180\ g/mol\quad (2\text{ 位有效数字})$$

$$\frac{180}{30} = 6\text{ 个单位}$$

则分子式为 $C_6H_{12}O_6$

17.52　纯苯的凝固点为 5.45℃，将 7.24g $C_2H_2Cl_4$ 溶于 115.3g 苯中，所成溶液凝固点为 3.55℃。请计算苯的摩尔凝固点降低常数。

解

$$\Delta t = (5.45 - 3.55)℃ = 1.90℃$$

$$(7.24\ g\ C_2H_2Cl_4)\left(\frac{1\ mol}{168\ g}\right) = 0.0431\ mol$$

$$\frac{0.0431\ mol\ C_2H_2Cl_4}{0.1153\ kg\ C_6H_6} = 0.374\ m\qquad K_f = \frac{\Delta t}{m} = \frac{1.90\ ℃}{0.374m} = 5.08\ ℃/m$$

17.3　渗透压

17.53　血浆的渗透压在 37℃时为 7.65atm。请问静脉注射时每升注射液中需有多少葡萄糖才能使渗透压与之平衡？

解　$n = \dfrac{\pi V}{RT} = \dfrac{(7.65\ atm)(1.00\ L)}{(0.0821\ L \cdot atm/mol \cdot K)(310\ K)} = 0.301\ mol$

$(0.301\ mol)\left(\dfrac{180\ g\ C_6H_{12}O_6}{mol}\right) = 54.2\ g$

17.54　46.0g/L 甘油($C_3H_8O_3$)水溶液在 0℃时的渗透压是多少？

解

$$\pi V = nRT$$

$$(46.0\ g)\left(\frac{1\ mol}{92.0\ g}\right) = 0.500\ mol$$

$$\pi=\frac{(0.500\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\ \text{K})}{1.00\ \text{L}}=11.2\ \text{atm}$$

17.55 尿素的水溶液凝固点为－0.52℃，假设该溶液的摩尔浓度与质量摩尔浓度在数值上相等，计算此溶液在 37℃时的渗透压。

解 溶液的浓度并不确定，但有效的质量摩尔浓度则可以通过凝固点的降低来推出。

$$m=\frac{\Delta t_f}{K_f}=\frac{0.52\ ℃}{1.86\ ℃\cdot\text{kg/mol}}=0.280\ \text{mol/kg}$$

对于稀溶液可假设摩尔浓度和质量摩尔浓度相等，所以 0.280mol/L 可以当作渗透压方程中的摩尔浓度。则

$$\pi=MRT=(0.280\text{mol/L})(0.082\text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(310\text{K})=7.1\text{atm}$$

17.56 在 25℃时某合成聚异丁烯的苯溶液渗透压已经测定。100cm³ 溶液中含有 0.20 g 溶质的试样在等渗平衡时 2.4mm，已知该溶液密度为 0.88g/cm³。计算该合成聚异丁烯的分子量。

解 渗透压等于柱溶液在 2.4mm 高时的压力。

$$\pi=(h)(\rho)(g)=(2.4\times10^{-3}\text{m})(0.88\times10^{3}\text{kg/m}^{3})(9.81\text{m/s}^{2})=20.7\text{Pa}$$

摩尔浓度可以通过渗透压方程求得

$$M=(\pi/RT)=(20.7\text{N/m}^{2})/[(8.314\text{J/K}\cdot\text{mol})\cdot(298\text{K})]=8.3\times10^{-3}\text{mol/m}^{3}=8.3\times10^{-6}\text{mol/L}$$

每 100mL 该溶液包含了 0.20g 溶质，同时溶液的摩尔浓度为 8.3×10^{-6}mol/L。所以分子量为

$$(2.0\text{g}/8.3\times10^{-6}\text{mol})=2.4\times10^{5}\text{g/mol}$$

17.57 每 150cm³ 溶液中含 1.75g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)的水溶液在 17℃时的渗透压是多少？

解 摩尔浓度 $=M=\dfrac{1.75\ \text{g}/(342\ \text{g/mol})}{0.150\ \text{L}}=0.0341\ \text{mol/L}$

渗透压 $=\pi=MRT=(0.0341\text{mol/L})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(290\text{K})=0.81\text{atm}$

17.58 计算 0.100mol/L 某非电解质溶液在 0℃时的渗透压。

解 $$\pi=\frac{n}{V}RT=\left(\frac{0.100\ \text{mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(273\ \text{K})=2.24\ \text{atm}$$

17.59 若 10.0g/L 物质 A 溶液在 27℃时的渗透压为 10.0torr，计算 A 的分子量 M_A。

解 $\pi V=nRT=\dfrac{m}{M_A}RT$

$$M_A=\frac{mRT}{\pi V}=\frac{(10.0\ \text{g})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}{[(10.0/760)\text{atm}](1.00\ \text{L})}=18\ 700\ \text{g/mol}$$

17.60 某 250mL 水溶液中含有 48.0g 蔗糖，在 300K 时欲使之与纯水分离，请问需在溶液上施加多大压力才能防止渗透？

解 $$n=\frac{48.0\ \text{g}}{342\ \text{g/mol}}=0.140\ \text{mol}$$

$$\pi=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.140\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}{0.250\ \text{L}}=13.8\ \text{atm}$$

17.61 每 250mL 溶液中含 4g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)的水溶液在 25℃时的渗透压是多少？

解 $$(4.00\ \text{g})\left(\frac{1\ \text{mol}}{180\ \text{g}}\right)=0.0222\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6$$

$$\pi=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.0222\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})}{0.250\ \text{L}}=2.17\ \text{atm}$$

17.62 在 4℃时，将 0.750g 从螃蟹中提取的血蓝蛋白（一种色素蛋白）溶于 125cm³ 水介质中，使渗透压升高了 2.6mm。已知溶液的密度为 1.00g/cm³，计算该蛋白质的分子量。

解 $$n=\frac{\pi V}{RT}=\frac{[2.6\ \text{mm}/(13.6\times760\text{mm/atm})](0.125\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(277\ \text{K})}=1.38\times10^{-6}\text{mol}$$

$$\frac{0.750\ \text{g}}{1.38\times10^{-6}\ \text{mol}}=5.4\times10^{5}\ \text{g/mol}$$

17.4 溶液的其他性质

17.63 在重结晶过程中，将一不纯的固体样品溶于极少量热溶剂中；溶液经过滤后冷却，从而

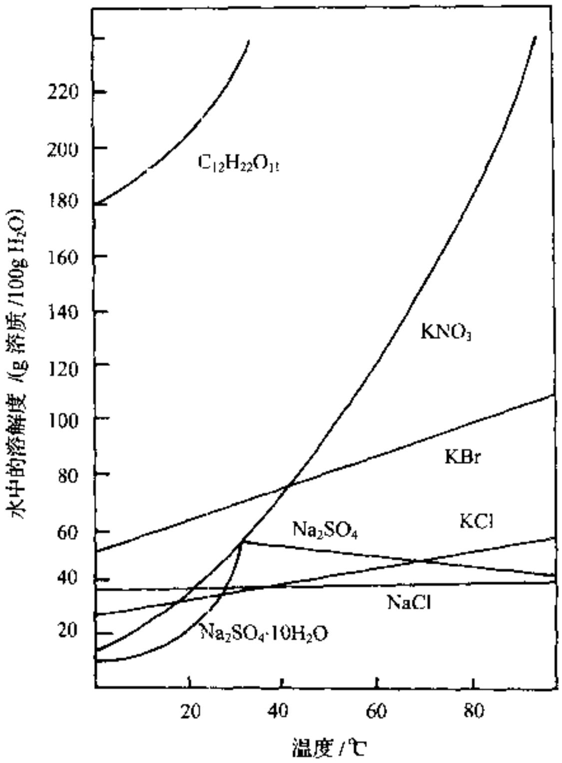


图 17.3

分离出较纯的溶质。(a)请解释为何这一过程能够除去可溶和不溶性杂质？(b)请问 KCl 和 KNO_3 哪种化合物更适合于用重结晶进行纯化(提示：参照图 17.3)？

解 (a)当杂质的溶解度比所要的产品低时，可以通过过滤热溶液的方法来提纯。当溶液冷却时，样品结晶出来，而某些杂质则留在溶液中，这样样品在一定程度上得到纯化。重复上述操作，就能得到更纯的样品。(b)因为 KNO_3 的溶解度随着温度的降低变化很大，所以用重结晶的方法更容易纯化。

17.64 固体 $Ce_2(SO_4)_3$ 的溶解焓为正——其在低温时溶解度比高温时大。请解释该物质如何采用重结晶的方法进行纯化(提示：见题 17.63)？

解 在低温下，配制该物质的饱和溶液，将溶液过滤并加热，在较高温度时 $Ce_2(SO_4)_3$ 结晶析出，而杂质在高温度下溶解度增大。这样过滤热溶液可以得到纯的 $Ce_2(SO_4)_3$。

17.65 一澄清溶液在开口容器中加热，结果有固体从热溶液中结晶出来。针对这一现象，请给出两种可能的解释，并设计一个实验来区别这两种可能。

解 该物质的溶解焓为正，或者只有溶剂挥发。

17.66 请解释为什么一种物质的熔点能够表明其纯度；解释对于某种未知产物为什么要经过反复的重结晶直至其熔点不再升高？

解 因为杂质会导致凝固点(熔点)降低，杂质越多，凝固点越低。当某未知产物经过反复的重结晶直至其熔点不再升高，可以认为杂质已完全除去。

17.67 某 NaCl 的水溶液包括水、冰和 NaCl 固体，当各部分处于平衡时，计算该体系的自由度。

解 此体系中有 4 相——溶液、冰、固体盐和蒸气，两种化合物。因此

$$p+f=c+2 \qquad f=2+2-4=0$$

即自由度为 0。温度、水的蒸气压和饱和溶液的浓度都是固定的。

17.68 纯水中除了 H_2O 外，还包括 H_3O^+ 和 OH^-。试求纯水在 50℃和 1atm 下的自由度。

解 因 H_3O^+ 和 OH^- 不能单独存在，该体系中只有一种化合物。假设气液平衡，其自由度为

$$f=c+2-p=1+2-2=1$$

如果温度是固定不变的，则蒸气压也是固定不变的。

17.69 在 20℃时，当液面上氮气压力为 1.2atm 时，N_2 在水中的溶解度为 2.2×10^{-4}g/100g H_2O。请计算同一温度下，氮气压力为 10atm 时氮气的溶解度。

解 根据亨利定律 $[N_2]=KP(N_2)$

每 100g 水中，有 $2.2\times10^{-4}\text{g}=K(1.2\text{atm})$

则 $K=(2.2\times10^{-4}\text{g}/1.2\text{atm})=1.8\times10^{-4}\text{g/atm}$

$$[N_2]=(1.8\times10^{-4}\text{g/atm})(10\text{atm})=1.8\times10^{-3}\text{g}=1.8\text{mg}$$

17.70 在 20℃时，氧气在水中的亨利定律常数为 4.6×10^4atm，氮气为 8.2×10^4atm(这里浓度以摩尔分数表示)。根据上述数据设计一个方法从空气中提取 99%摩尔纯度的氧气。为达到上述结果需经过几遍提纯？

解 空气里包含着 79%(摩尔分数)的 N_2 和 20%(摩尔分数)的 O_2，在同样的压力下，由于常数值的差异氧在水中的浓度是氮在水中的两倍。如果空气样品部分溶解在水中，溶解的部分将富集氧，不溶解的部分将富集氮。对样品气进行连续处理溶解和移除，将导致样品气中的氧越富集越多。

溶解的气体摩尔分数的比率与未溶解气的压力的比率和在两相中的气体物质的量的比率分别相等。

通过实验所给的数据，亨利定律可表示为

$$x(N_2)(8.2\times10^{-4}\text{atm})=P(N_2) \qquad x(O_2)(4.6\times10^{-4}\text{atm})=P(O_2)$$

$$\frac{P(N_2)}{P(O_2)}=\frac{8.2}{4.6}\left[\frac{N(N_2)}{N(O_2)}\right]$$

首先溶解的气体的摩尔分数比率为

$$\frac{x(N_2)}{x(O_2)}=\frac{79}{20}\times\frac{4.6}{8.2}=2.22$$

所有的气体在真空条件下转移，新的气体相又部分重新溶解，$P(N_2)/P(O_2)$ 的比率为 2.22/1，摩尔分数的比率为

$$\frac{x(N_2)}{x(O_2)}=2.22\times\frac{4.6}{8.2}$$

显然每一次重复该过程都会再乘上一个压力的比率系数(4.6/8.2)，经过 n 次重复之后，氧的纯度可达 90%以上，简单的方程可表示为

$$\frac{79}{20}\times\left(\frac{4.6}{8.2}\right)^n=\frac{10}{90} \qquad \left(\frac{4.6}{8.2}\right)^n=\frac{10}{90}\times\frac{20}{79}$$

$$n\log\left(\frac{4.6}{8.2}\right)=n(-0.2510)=\log 0.0281=-1.551$$

$$n=6.2$$

经 7 次循环得到 90%以上的纯氧。

17.71 在 20℃和总压力为 760torr 的条件下，1L 水中可以溶解 0.043g 纯氧气或 0.019g 纯氮气。假设干燥空气中含有 20%(体积)氧气和 80%(体积)氮气，计算 20℃时液面上空气总压为 760torr 时，1L 水中溶解的氧气和氮气的质量。

解 气体的溶解度，即在大量气体存在的情况下所溶解气体的浓度可表示为

$$\text{Y 的溶解度}=K_H(\text{Y})\times P(\text{Y})$$

简而言之，气体混合物(在这个例子中为空气)中某一气体的溶解度与各个气体的分压比例有关，这个比例常数通常称为亨利定律常数。为了从数据中计算出 K_H，注意什么时候在 760torr 时纯氧与水达到平衡。

$$P(O_2)=(760\text{torr})-(\text{水的蒸气压})=760\text{ torr}-\text{vp}$$

从数据中可得

$$K_H(O_2)=\frac{O_2\text{ 的溶解度}}{P(O_2)}=\frac{0.043\text{ g/L}}{760\text{ torr}-\text{vp}} \qquad K_H(N_2)=\frac{N_2\text{ 的溶解度}}{P(N_2)}=\frac{0.019\text{ g/L}}{760\text{ torr}-\text{vp}}$$

当水在760torr时暴露在空气中，有

$$P(O_2)=(0.20)(760\ \text{torr}-\text{vp}) \qquad P(N_2)=(0.80)(760\ \text{torr}-\text{vp})$$

所以

$$\text{空气中氧气的溶解度}=K_H(O_2)\times P(O_2)=\left(\frac{0.043\ \text{g/L}}{760\ \text{torr}-\text{vp}}\right)(0.20)(760\ \text{torr}-\text{vp})=0.0086\ \text{g/L}$$

同样可计算得 N_2 在空气中的溶解度为 $(0.80)(0.019\ \text{g/L})=0.015\ \text{g/L}$

17.72 某氢气和氧气的混合物包括70%(体积分数)氢气和30%(体积分数)氧气。若20℃时总压为2.5atm(不包括水的蒸气压)条件下混合气体在水中的溶解达到饱和，测得水中含有31.5mL(STP)/L氢气。计算20℃氢气分压为1atm时氢气的溶解度(换算成STP状态)。

解☞ 既然标准状态下气体体积的大小依赖于其质量大小，则溶解的气体的质量(以标准状态计算)对应于气体的分压。

$$\text{氢气气体的分压}=(0.70)(2.5\text{atm})=1.75\text{atm}$$

所以在20℃，一个大气压时氢气的溶解度$=(1.00\text{atm}/1.75\text{atm})(31.5\text{mL/L})=18.0\text{mL(STP)/L}$

17.73 若在0℃时 N_2 分压为760torr，1L水中能够溶解29mgN_2，计算0℃和 N_2 分压为5.00atm时1L水中能溶解多少 N_2？

解☞ 根据亨利定律　　$[N_2]=KP(N_2)$

该方程需要两个条件，将该方程式除以一个条件，得

$$\frac{[N_2]}{29\ \text{mg/L}}=\frac{K(5.00\ \text{atm})}{K(1.00\ \text{atm})}=5.00 \quad [N_2]=5.00(29\ \text{mg/L})=145\ \text{mg/L}$$

17.74 在20℃和 H_2 分压为1.0atm时，在STP状态下测得1L水中溶解了18mLH_2。若20℃时将水置于含有68.5%(体积)H_2，总压为1400torr(不包括水的蒸气压)的混合气体中，计算1L水中溶解的 H_2 体积(STP状态)。

解☞

$$P(H_2)=(1400\ \text{torr})(0.685)=(959\ \text{torr})\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)=1.26\ \text{atm}$$

$$\frac{V}{18\ \text{mL}}=\frac{1.26\ \text{atm}}{1.00\ \text{atm}}$$

$$V=23\ \text{mL}$$

17.75 在15℃和 CO_2 分压为1.00atm时，1.00L水中能溶解1L CO_2(15℃，1.00atm)。请计算相同温度下当液面上 CO_2 分压为150torr时溶液中 CO_2 的物质的量浓度。

解☞

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\ \text{atm})(1.00\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(288\ \text{K})}=0.0423\ \text{mol}$$

在1atm分压下，浓度为0.0423mol/L。在$\frac{150}{760}$atm的分压下，浓度是$0.0423(150/760)=8.35\times10^{-3}$ mmol/L

17.76 (a)某碘的水溶液体积为25mL，含有2mg碘，在其中加入5mL CCl_4 并振摇，然后静置使 CCl_4 分层。假设实验温度下每单位体积 CCl_4 可溶解的碘是水中溶解碘的85倍，并且认为两种饱和溶液均为极稀溶液，计算水层中碘的量。(b)若在水中再加入5mL CCl_4 进行萃取，计算经过二次萃取后水层中碘的量。

解☞ (a)设达到平衡时水层的碘为 x mg，则达到平衡时 CCl_4 层的碘为$(2-x)$mg。

则水层中碘浓度为$\frac{x}{25}$mg/mL，CCl_4 层的碘的浓度为$\frac{(2-x)}{5}$mg/mL。所以

$$\frac{I_2\text{在}CCl_4\text{中的浓度}}{I_2\text{在}H_2O\text{中的浓度}}=\frac{(2-x)/5}{x/25}=\frac{85}{1} \quad \text{即} \quad \frac{2-x}{x}=17$$

解得

$$x=0.11\text{mg}$$

(b)假设二次萃取后水相中的碘为 y mg，则二次萃取后 CCl_4 相中的碘为$(0.11-y)$mg。

则水层中碘浓度为$\frac{y}{25}$mg/mL，CCl_4 层的碘的浓度为$\frac{(0.11-y)}{5}$mg/mL。所以

$$\frac{I_2\text{在}CCl_4\text{中的浓度}}{I_2\text{在}H_2O\text{中的浓度}}=\frac{85}{1}=\frac{(0.11-y)/5}{y/25}=\frac{85}{1} \quad \text{即} \quad \frac{0.11-y}{y}=17$$

解得 $y=0.0061\text{mg}$

17.77 (a)一定温度下每单位体积醚可溶解的碘是水的200倍。某碘的水溶液体积为30mL,含有2.0mg碘,在其中加入30mL醚并振摇,然后静置使乙醚分层。请问水层中还剩多少碘?(b)若水中只加入3mL醚,则水层中还剩多少碘?(c)若经过(b)步骤后,再在水中加入3mL醚进行二次萃取,请问水层中还剩多少碘?(d)单次大体积萃取和多次小体积萃取哪一种更为有效?

解 (a)设平衡后水相中的 I_2 为 x mg,则平衡后在醚中有 $(2.0-x)$mg I_2

$$\frac{2.0-x}{30}=200\left(\frac{x}{30}\right)$$

$$2.0=201x$$

$$x=0.010\ \text{mg I}_2$$

(b)

$$\frac{2.0-x}{3.0}=200\left(\frac{x}{30}\right)$$

$$20-10x=200x$$

$$x=0.095\ \text{mgI}_2$$

(c)设在二次平衡后水相中有 y mg I_2,有

$$\frac{0.095-y}{3.0}=200\left(\frac{y}{30}\right)$$

$$y=0.0045\ \text{mg I}_2$$

(d)用小体积萃取更有效。如6mL的醚用3mL分两次萃取,则最终水相中碘的浓度比一次用30mL醚萃取的要低[(a)中]。

17.78 油脂酸在单位体积正庚烷和97.5%乙酸中溶解度之比为4.95。每次使用10mL正庚烷萃取10mL97.5%乙酸溶液中的油脂酸,请问需要经过几次萃取才能使乙酸层中剩余的油脂酸少于其开始量的0.5%?

解 萃取比率是$\frac{1.00}{4.95}$,所以在酸中浓度与总的浓度的比率为

$$1.00/(1.00+4.95)=1.00/5.95$$

设重复 n 次萃取后的浓度为0.005,则

$$(1.00/5.95)^n=0.005$$

$$-n\log5.95=\log0.005$$

$$n=2.97$$

所以三次已足够。

17.79 提纯青霉素的方法之一是萃取。青霉素G在异丙醚和磷酸盐水溶液中的分配系数为0.34(在醚中溶解度低),而青霉素F的则是0.68。制备所得青霉素G中含有10%杂质青霉素F。(a)若用相同体积的异丙醚对该产物的磷酸盐水溶液进行萃取,请问经过一次萃取后,水相产品中G的回收率是多少?此产品中杂质的百分含量是多少?(b)若再经过相同体积的异丙醚二次萃取,上述结果各是多少?

解 假设原始青霉素G的浓度为 c。这样原始青霉素F的浓度为 $0.100c$。

(a)经过一次萃取后,假设磷酸盐水溶液里残留的G为 x mol/L

$$\text{醚中G的浓度/磷酸水溶液中G的浓度}=0.34=(c-x)/x$$

$c-x=0.34x$ $x/c=1/1.34=0.75=75\%$的回收率

设磷酸盐水溶液中残留的F为 y mol/L

$$\text{醚中F的浓度/磷酸水溶液F中的浓度}=0.68=(0.100c-y)/y$$

$$0.68y=0.100c-y$$

$$y=0.100c/1.68=0.060c$$

$y/x=(0.0060c/0.75c)\times100=8.0\%$ 即含8.0%的杂质。

(b)两次萃取

$(1/1.34)^2=0.56\%$ 即对于G有56%的回收率

$(1/1.68)^2=0.35=35\%$ 即对于F有35%的回收率

35%的 0.100c 为 0.035c　　杂质百分含量=(0.035c/0.56c)×100=6.4%

17.80 以等温蒸馏的方法来测量一新合成的有机化合物。在此过程中,分别将两种溶液置于经过校准的开口容器中,容器并排放在密闭的室内,其中一种溶液中含有 9.3mg 新化合物,另一溶液含有 13.2mg 偶氮苯(MW=182),二者均溶解于相同的溶剂。在 3 天的平衡过程中,溶剂从一个容器中蒸馏出来进入另一容器,直到两容器中的溶剂分压达到平衡,溶剂的蒸馏才停止,在这一过程中溶质不会蒸馏出来。当达到平衡时可以从容器的刻度上读出两溶液的体积,新化合物溶液的体积为 1.72mL,偶氮苯溶液的体积为 1.02mL。试求此新化合物的分子量,假设溶液中溶剂的质量正比于溶液体积。

解☞

$$P = P^{\circ}x_1 - P^{\circ}x_2$$

既然同一种溶剂的两溶液的分压相同,则它们的摩尔分数也相同。

$$\frac{n_{偶氮苯}}{n_{偶氮苯} + (n_{溶剂})_1} = \frac{n_X}{n_X + (n_{溶剂})_2}$$

由于溶质的质量很低,所以在分母中可忽略不计

$$\frac{n_{偶氮苯}}{(n_{溶剂})_1} = \frac{n_X}{(n_{溶剂})_2}$$

$$\frac{n_{偶氮苯}}{n_X} = \frac{(n_{溶剂})_1}{(n_{溶剂})_2} = \frac{(m_{溶剂})_1}{(m_{溶剂})_2} = \frac{(V_{溶剂})_1}{(V_{溶剂})_2} = \frac{1.02\ \text{mL}}{1.72\ \text{mL}}$$

溶质的物质的量比率为

$$\frac{m_{azo}/\text{MW}_{azo}}{m_X/\text{MW}_X} = \frac{1.02}{1.72}$$

$$\text{MW}_X = \frac{m_X}{m_{偶氮苯}}(\text{MW}_{偶氮苯})\left(\frac{1.02}{1.72}\right) = \left(\frac{9.3\ \text{mg X}}{13.2\ \text{mg 偶氮苯}}\right)(182\ \text{g/mol})\left(\frac{1.02}{1.72}\right) = 76.0\ \text{g/mol}$$

17.81 请问不经过化学反应如何从 HCl 水溶液中分离出标准 HCl 溶液(具有准确的浓度),并解释为什么?

解☞ $HCl-H_2O$ 混合物在任何压力下都有一定的组成,蒸馏该混合物总会得到具有固定组成的共沸混合物。

17.82 应用表 17.2,设计一个方法,从乙醇-水共沸混合物中制备出纯的乙醇。

解☞ 加上苯,蒸馏这三种共沸混合物,直到所有的水分被转移走,再从苯中蒸馏出酒精。

表 17.2 共沸混合物

组分		正常沸点/℃	共沸混合物的正常沸点/℃	摩尔分数
乙醇	C_2H_5OH	78.5	78.2	0.91
水	H_2O	100.0		0.09
丙酮	CH_3COCH_3	56.5	39.3	0.40
二硫化碳	CS_2	46.3		0.60
乙醇	C_2H_5OH	78.5	65.0	0.385
四氯化碳	CCl_4	76.8		0.615
苯	C_6H_6	80.1		0.559
乙醇	C_2H_5OH	78.5	64.6	0.218
水	H_2O	100.0		0.223
氯化氢	HCl	−83.7	108.6	0.11
水	H_2O	100.0		0.89

17.83 在一置于氮气中的瓶子里装有冰、NaCl 水溶液和固体 NaCl,请问该体系的自由度是多少?

解 ☞　$p=4$（冰，$NaCl(s)$，溶液，气体）；　$c=3(H_2O, NaCl, N_2)$

$$f=c+2-p=3+2-4=1$$

即自由度为1。

17.84　从分子水平解释为什么苯和甲苯能够形成理想溶液？

解 ☞　它们具有相似的结构，只是用一个甲基代替了氢原子。

17.5　强电解质溶液

17.85　在以下各0.10m水溶液中，哪一种溶液的凝固点降低最多？

(a) KCl　(b) $C_6H_{12}O_6$　(c) K_2SO_4　(d) $Al_2(SO_4)_3$　(e) NaCl

解 ☞　每个KCl单位有两个离子。每个$C_6H_{12}O_6$单位有一个分子。每个K_2SO_4有三个离子。每个$Al_2(SO_4)_3$有五个离子。每个NaCl单位有两个离子。所以$Al_2(SO_4)_3$的凝固点降低最多。

17.86　按凝固点升高的顺序排列下述各水溶液：(a) 0.10m C_2H_5OH　(b) 0.01m $Ba_3(PO_4)_2$　(c) 0.10m Na_2SO_4　(d) 0.10m KCl　(e) 0.10m Li_3PO_4

解 ☞　$b<e<c<d<a$。每摩尔$Ba_3(PO_4)_2$单位有5 mol的离子，Li_3SO_4有4 mol，Na_2SO_4有3mol；KCl有2 mol。乙醇没有离子化，每摩尔单位有1mol分子。

17.87　0.100m的$NaClO_3$溶液的凝固点为−0.3433℃。请问该溶液在1atm大气压下的沸点是多少？当溶液浓度为0.00100m时，由于离子之间相距很远，离子之间不存在静电作用力。计算该极稀溶液的凝固点。

解 ☞　(a) $m_{有效}=\dfrac{\Delta t_f}{K_f}=\dfrac{0.3433\ ℃}{1.86\ ℃/m}=0.185\ m$

$$\Delta t_b=K_b m_{有效}\quad(0.513\ ℃/m)(0.185\ m)=0.095℃$$

$$t=(100.000+0.095)℃=100.095\ ℃$$

(b) 0.00100 m $NaClO_3$在如此低的浓度下等于0.00100 m Na^+加0.00100 m ClO_3^-，为0.00200 m的溶液：

$$\Delta t=(1.86\ ℃/m)(0.00200\ m)=0.00372\ ℃\qquad t=-0.00372\ ℃$$

17.88　应用表17.3和17.4中的数据，计算极稀的$HClO_4$溶液的当量电导率。

表17.3　25℃时一些电解质在水中的当量电导率（$cm^2/\Omega\cdot eq$）

	eq/L				无限稀释溶液的Λ_0 [1)]
	1.00	0.10	0.01	0.001	
NaCl		106.74	118.51	123.74	126.45
KCl	111.9	129.0	141.3	147.0	149.9
HCl	332.8	391.3	421.0	421.4	426.2
$HC_2H_3O_2$		5.2	16.3	49.2	(390.7)
NH_3		3.6	11.3	34.0	(271.0)
$NaC_2H_3O_2$		72.8	83.8	88.5	91.0
NH_4Cl		128.8	141.3	146.8	149.7

1)外推（或计算）值。

表17.4　Kohlrausch规则的说明：25℃时Λ_0值（$cm^2/\Omega\cdot eq$）

阳离子	阴离子		
	Cl^-	I^-	ClO_4^-
K^+	149.9	150.4	140.0
Na^+	126.5	126.9	117.5
差值	23.4	23.5	22.5

解 $\Lambda_0(HClO_4)=\Lambda_0(HCl)+\Lambda_0(NaClO_4)-\Lambda_0(NaCl)=426.2+117.5-126.5=417.2\ cm^2/\Omega\cdot eq$

17.89 根据表17.3中的数据，计算无限稀的乙酸溶液当量电导率。

解 $\Lambda_0(HC_2H_3O_2)=\Lambda_0(NaC_2H_3O_2)+\Lambda_0(HCl)-\Lambda_0(NaCl)$

$$=91.0+426.2-126.5=390.7\ cm^2/\Omega\cdot eq$$

17.90 2.54g/L的$CuSO_4$溶液当量电导率是$91.0cm^2/\Omega\cdot eq$。(a)计算该溶液的比电导率。(b)若将两个截面积为$1.00cm^2$的电极放入该溶液中，当电极相距1.00cm时，每立方厘米溶液的电阻是多少？

解 (a)$\Lambda=\frac{\kappa}{C}$，而 $C=N/1000=eq/cm^3$

$$\left(\frac{2.54\ g\ CuSO_4}{L}\right)\left(\frac{1\ mol}{159.5\ g}\right)\left(\frac{2\ eq}{mol}\right)=0.0318\ N\ CuSO_4$$

$$\kappa=\left(\frac{91.0\ cm^2}{\Omega\cdot eq}\right)\left(\frac{0.0318\ eq}{1000\ cm^3}\right)=2.89\times10^{-3}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$$

(b)$R=\frac{1}{\kappa}\frac{l}{A}=\left(\frac{1}{2.89\times10^{-3}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}}\right)\left(\frac{1.00\ cm}{1.00\ cm^2}\right)=346\ \Omega$

17.91 0.0100mol/L的氨水溶液当量电导率为$10cm^2/\Omega\cdot eq$，氨水的无限稀释当量电导率为$238cm^2/\Omega\cdot eq$。计算0.0100mol/L氨水溶液的离子化百分率。

解 离子化百分率$=\frac{10\ cm^2/\Omega\cdot eq}{238\ cm^2/\Omega\cdot eq}\times100\%=4.2\%$

17.92 将10.0gKCl溶于100g水中，所成溶液的凝固点为-4.5℃。计算此溶液的van't Hoff因子i。

解

$$\Delta t=iKm$$

$$m=\frac{100\ g/kg\ H_2O}{74.55\ g/mol}=1.34\ m$$

$$i=\frac{\Delta t}{Km}=\frac{4.5℃}{(1.86\ ℃/m)(1.34\ m)}=1.8$$

17.93 对于以下关于强电解质水溶液的说法，请(a)说出符合下列说法的实验现象；(b)给出能够证明或推翻下列说法的实验方法。

(i)当带电电极置于强电解质溶液时会产生离子；

(ii)当强电解质溶解于水中时会产生离子；

(iii)为产生离子，将电解质溶于水不仅是不必要的，而且溶液中还会产生强烈的离子间作用。

解 (i)对于强电解质，即使不将带电电极浸入溶液也会产生离子。早期的科学家不能解释没有电解也会产生离子的现象。凝固点降低则可以证明在没有电极的情况下也会产生离子。(ii)只有强酸才会只在溶液中产生离子。大多数强电解质，在溶液中100%电离，在纯物质时也可产生离子。熔融盐的导电性证实了离子的存在并不决定于盐的溶液处理过程（诸如纯液态的强酸HI没有导电性显示，这些化合物纯净时是共价化合物，和溶剂作用时才产生离子）。(iii)熔融盐的导电性证明了第一句话；i值小于离子数则证明了第二句话。说法(iii)即是现有的强电解质理论。

17.94 分别根据表17.5和17.3中的数据，计算0.010m乙酸溶液的α值。

表17.5 一些物质的van't Hoff因子的值

	质量摩尔浓度				无限稀溶液[1]
	0.10	0.01	0.001	0.00001	
蔗糖	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00
$HC_2H_3O_2$	1.013	1.043	1.15	1.75	(2.00)
HCl	1.89	1.94	1.98		2.00
KCl	1.85	1.94	1.98		2.00
$MgSO_4$	1.21	1.53	1.82		2.00
K_2SO_4	2.32	2.70	2.84		3.00

1)外推（或计算）值。

解 由表 17.5：　$\alpha_{\text{乙酸}}=\frac{1.043-1}{2.00-1}=0.043$

由表 17.3：　$\alpha_{\text{乙酸}}=\frac{16.3}{391}=0.042$

17.95 应用表 17.5 中的数据，计算 0.010mol/L 乙酸溶液的 K_a 值。由上题可知，0.010mol/L 乙酸溶液的 α 值为 0.043。

解

$$K_a=\frac{(0.043)^2(0.010)}{0.957}=1.9\times10^{-5}$$

17.96 根据以下 0.00100N 溶液的当量电导率：NaCl，123.7 $cm^2/\Omega\cdot eq$；KCl，147.0 $cm^2/\Omega\cdot eq$；K_2SO_4，152.1 $cm^2/\Omega\cdot eq$，计算 0.00100N Na_2SO_4 溶液的当量电导率。

解

$$\Lambda(K_2SO_4)+\Lambda(NaCl)-\Lambda(KCl)=\Lambda(Na_2SO_4)$$

$$152.1\ +\ 123.7\ -\ 147.0=128.8\ cm^2/\Omega\cdot eq$$

17.97 25℃时乙酸溶液的无限稀释电导率为 390.7 $cm^2/\Omega\cdot eq$，分配常数 $K_a=1.8\times10^{-5}$，计算 0.0100mol/L 乙酸溶液的当量电导率。

解

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

设　$x=[H_3O^+]$

则　$x=[C_2H_3O_2^-]$　且　$0.0100-x=[HC_2H_3O_2]$

$$K_a=\frac{x^2}{0.0100-x}=1.8\times10^{-5}\simeq\frac{x^2}{0.0100}$$

$$x^2=1.8\times10^{-7}$$

$$x=4.2\times10^{-4}$$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0}=\frac{4.2\times10^{-4}}{1.0\times10^{-2}}=\frac{\Lambda}{390.7}=4.2\times10^{-2}$$

$$\Lambda=(390.7)(4.2\times10^{-2})=16\ cm^2/\Omega\cdot eq$$

17.98 氯乙酸（一种一元酸）的 K_a 值为 1.36×10^{-3}，计算 0.10mol/L 氯乙酸溶液的凝固点。假设该溶液的物质的量浓度与质量摩尔浓度相等。

解 $HC_2H_2ClO_2+H_2O\rightleftharpoons C_2H_2ClO_2^-+H_3O^+$　$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_2ClO_2^-]}{[HC_2H_2ClO_2]}=1.36\times10^{-3}$

$$\frac{x^2}{0.10-x}=1.36\times10^{-3}$$

$$x^2=1.36\times10^{-4}-(1.36\times10^{-3})x$$

$$x^2+(1.36\times10^{-3})x-1.36\times10^{-4}=0$$

$$x=\frac{-1.36\times10^{-3}+\sqrt{(1.36\times10^{-3})^2-4(-1.36\times10^{-4})}}{2}=0.0110\ mol/L$$

$[C_2H_2ClO_2^-]=[H_3O^+]=1.10\times10^{-2}$　$[HC_2H_2ClO_2]=0.10-1.10\times10^{-2}=0.09\ mol/L$

总的溶质粒子浓度$=[C_2H_2ClO_2H]+[C_2H_2ClO_2^-]+[H_3O^+]=0.112\ M\approx0.112$

$$\Delta t=K_fm=(-1.86\ ℃/m)(0.112\ m)=-0.21℃$$

17.99 0.025mol/L 某一元酸溶液的凝固点为−0.060℃，求此酸的 K_a 和 pK_a。

解 $m=\Delta t/K_a=-(0.060℃)/(-1.86℃/m)=3.2\times10^{-2}m\approx3.2\times10^{-2}mol/L$（总粒子数浓度）

每一个分子电离使溶液中粒子数增加一个。

$$HA\rightleftharpoons H^++A^-$$

粒子数的增加数就等于每种类型的离子数。于是溶液中就有(0.032−0.025)mol/L=0.007mol/L 的 H^+，0.007mol/L A^- 和 0.018mol/L HA：

$$K_a=\frac{(0.007)^2}{0.018}=3\times10^{-3}\qquad pK_a=2.5$$

17.100 0.100mol/L 某酸溶液（密度=1.010g/cm^3）的电离度为 4.5%，计算此溶液的凝固点，已知此酸的分子量为 300。

解 首先我们必须确定溶液的质量摩尔浓度，即 1kg 水中溶解的酸的物质的量。

$$1.000L 溶液的质量 = (1000cm^3)(1.010g/cm^3) = 1010g$$

$$1.000L 溶液中溶质的质量 = (0.100mol)(300g/mol) = 30g$$

$$1.000L 溶液中水的质量 = (1010-30)g = 980g$$

$$溶液的质量摩尔浓度 = (0.100mol 酸)/(0.980kg 水) = 0.102mol/kg$$

如果酸完全没有电离，则凝固点降低

$$1.86 \times 0.102 = 0.190℃$$

因为有电离，所以溶解的粒子总数大于溶剂的 0.102mol/kg。无论粒子是否带电，降低的凝固点都由溶解的总粒子数确定。

设 α = 电离度，那么对于加入到溶液中的每摩尔酸，平衡溶液中就有 $(1-\alpha)$ mol 没有电离的酸、α mol H^+ 和 α mol 的共轭阴离子碱，即共有 $(1+\alpha)$mol 溶解的粒子。所以相应于所有溶解的粒子的质量摩尔浓度是未考虑电离时计算的质量摩尔浓度的 $(1+\alpha)$ 倍。

$$凝固点降低数 = (1+\alpha)(0.190℃) = 0.199℃$$

则此溶液的凝固点为 −0.199℃。

17.101　解释为什么 0.100 mol/kg 的 NaCl 水溶液的凝固点不等于 (a) −0.183℃；(b) −0.366℃。

解　因为：(a) 每摩尔 NaCl 有 2mol 的离子；(b) 离子间有相互吸引力，减少了离子活度从而影响了溶液的凝固点（i 值稍微小于 2）。

17.102　设计一种方法，以区别化合物 $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ 和 $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$。

解　可以用它们的导电性[也可以用它们的红外光谱(配位的硫酸盐在它的振动中不是四面体的)，X-射线衍射和化学方法来区别]。

第18章 热力学

热力学计算注意事项 在一些书中，ΔE 被定义为 $q-w$，w 是系统做的功。在其他的一些书中，$\Delta E=q+w$，w 是对系统做的功(在这两种情况中，q 均为系统吸收的热)。要搞清楚你课程中的习惯用法。

在所有的计算中，特别是在热力学计算中，学生必须在单位和符号上下工夫。经常用到的表中数据在这个问题上也常常不一致，符号有时是从问题的意思中推出来的(如果系统是放热的，则 q 被认为是负值)。

在下面的这些问题中，c 表示比热容，C 表示摩尔热容。

18.1 热能、内能、焓

18.1 确定通常与下列情况相联系的能量变化种类：(a)蒸缸；(b)无线电；(c)汽车发动机；(d)汽车电池；(e)汽车发电机；(f)典型飞机发动机；(g)蒸汽发动机；(h)摩擦；(i)滑雪跳跃；(j)荧光灯；(k)光电电池；(l)汽车启动马达；(m)炉子。

解答 (a)电能转变为热能；(b)电能转变为声音；(c)化学能转变为机械能；(d)化学能转变为电能和电能转变化学能；(e)动能转变为电能；(f)化学能转变为动能(然后转化为势能)；(g)热能转变为动能；(h)机械能转变为热能；(i)势能转变为动能；(j)电能转变为光；(k)光转变为电能；(l)电能转变为动能；(m)化学能转变为热能。

18.2 区分状态变化和相变化，并给出例子。

解答 状态有时指相，如在液体状态时，在这种意义上来说状态变化就是相变化。但是，在热力学中系统存在的状态，如起始状态和终了状态，它描述的也许不止一相。状态的变化可能涉及0、1或更多相的变化。

18.3 比较术语"摩尔热容"与"摩尔溶液"中"摩尔"的意思。

解答 在摩尔热容中"摩尔"是指每摩尔；在摩尔溶液中，摩尔是指每升溶液中溶质的物质的量。

18.4 在某一过程中，体系吸收678J的热，同时对体系做了294J的功，求这个过程中内能的变化。

解答

$$q=+678\text{J}$$

既然是对体系做功，那么 w 应是正值：

$$w=+294\text{J} \qquad \Delta E=q+w=678\text{J}+294\text{J}=972\text{J}$$

18.5 若系统吸收1500cal的热，同时系统对外界环境做了相当于2500cal的膨胀功，求系统的 ΔE 值。

解答

$$\Delta E=q+w=[1500+(-2500)]\text{cal}=-1000\text{cal}$$

当热力学第一定律如上述表达时，系统做的功为负值。

18.6 在某一过程中，对系统做了500J的功，同时系统释放200J的热，求过程中的 ΔE 值。

解答

$$\Delta E=q+w=[(-200)+500]\text{J}=300\text{J}$$

18.7 根据定义 $H\equiv E+PV$，证明过程中的焓变在恒压且只做体积功时等于过程中的热量变化。

解答

$$\Delta H=\Delta E+\Delta(PV)=\Delta E+P\Delta V\ (P=\text{常数})$$

$$\Delta E=q+w=q-P\Delta V\ (\text{只做体积功})$$

于是

$$\Delta H=(q-P\Delta V)+P\Delta V=q$$

18.8 44℃，1.5atm下的0.20mol某气体样品冷却至27℃并压缩至3.0atm，计算 ΔV。假定

原始气体样品在恒容下加热至压力为 3.0atm，然后在恒压下冷却至 27℃，求其 ΔV 值。体积是状态函数吗？所得结果只适用气体样品吗？

解答 $V_1=\frac{(0.20\text{mol})R(317\text{K})}{1.5\text{atm}}$　　$V_2=\frac{(0.20\text{mol})R(300\text{K})}{3.0\text{atm}}$

$$\Delta V=V_2-V_1=(0.20\text{mol})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})\left(\frac{300}{3.0}-\frac{317}{1.5}\right)=-1.83\text{L}$$

既然每个过程中始态和终态是一样的，那么体积的变化也是一样的，因为体积是一个状态函数。

18.9 根据下列信息：

$$A+B\longrightarrow C+D \qquad \Delta H^{\ominus}=-10.0\text{kcal}$$
$$C+D\longrightarrow E \qquad \Delta H^{\ominus}=15.0\text{kcal}$$

计算下列每个反应的 $\Delta H^{\ominus}$：

(a) $C+D\longrightarrow A+B$　　(b) $2C+2D\longrightarrow 2A+2B$　　(c) $A+B\longrightarrow E$

解答 (a)反应是第一个给出反应的逆反应，所以其 ΔH 值的符号相反，即为 +10.0kcal。(b)此反应是反应(a)的二倍，所以其 $\Delta H=20.0$kcal。(c)将所给的两个反应相加，去掉两边相同的物质，就得到反应(c)，则其 ΔH 值也是相加，得 $\Delta H=+5.0$kcal。

18.10 证明压力与体积的乘积 PV 有能量量纲。

解答 PV 乘积的量纲：

$$\frac{\text{力}}{\text{面积}}\times\text{体积}=\text{力}\times\text{长度}=\text{功}=\text{能量} \qquad (\text{参考习题 18.7})$$

18.11 一个体系从始态到终态，通过一条途径，其 $\Delta H=q$。如果通过另一条途径使体系从同样的始态改变到终态，则 ΔH 是否一样？q 呢？

解答 ΔH 是一样的，因为它是状态函数，而 q 则很可能是不一样的。

18.12 恒压 1.00atm 下，如果一气缸里有 1.200L 氧气，吸收了 1.000kcal 的热，体积增长到 1.500L。计算过程中的 ΔE。

解答 根据问题 18.7，$\Delta H=q=1.000$kcal 且

$$\Delta E=\Delta H-P\Delta V=(1.000\text{kcal})-(1.00\text{atm})\left(\frac{101.3\text{kN/m}^2}{\text{atm}}\right)(0.300\times10^{-3}\text{m}^3)\left(\frac{1\text{kcal}}{4.184\text{kJ}}\right)$$
$$=0.993\text{kcal}$$

18.13 在对大气做膨胀功的等式中，$w=-P\Delta V$，P 代表了下面中的哪一个(些)？(i)系统压力，(ii)环境压力，(iii)某个恒压。

解答 P 代表环境压力，但它必须是一个常数，$w=-P\Delta V$ 才有效[否则，$w=-\Delta(PV)$]。系统的压力也必须等于环境压力或者系统调整至它们相等，所有这三种都等于 P

18.14 氨基氰 $NH_2CN(s)$ 和氧的反应在一弹式量热器中进行，$NH_2CN(s)$ 的 ΔE 在 298K 时为 −742.7kJ/mol，计算此反应的 ΔH_{298}。

$$NH_2CN(s)+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow N_2+CO_2+H_2O(l)$$

解答 气体反应剂(O_2)的物质的量是 $\frac{3}{2}$；气体产物(N_2+CO_2)的物质的量是 2，于是

$$\Delta H=\Delta E+\Delta(PV)=\Delta E+(\Delta n)RT$$
$$\Delta n=2-\frac{3}{2}=\frac{1}{2}$$
$$\Delta H=-742.7\text{kJ}+(0.500\text{mol})(8.314\text{J/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})=-742.7\text{kJ}+1240\text{J}=-741.5\text{kJ}$$

18.15 一个重 18.0g 的铅弹以 500m/s 的速度镶嵌在重 1.00kg 的木块上。若木块和铅弹的起始温度为 25.0℃，那么带有弹的木块的最终温度是多少？假定没有热损失到环境中(木块的热容为 0.500kcal/kg·K；铅的热容为 0.030kcal/ kg·K)。

解答 $\text{KE}=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}(18.0\times10^{-3}\text{kg})(500\text{m/s})^2=2.25\times10^3\text{J}=(2.25\text{kJ})\left(\frac{1\text{kcal}}{4.184\text{kJ}}\right)$
$=0.538\text{kcal}=q$

而

$$q=\Delta t[(18.0\times10^{-3}\text{kg})(0.030\text{kcal/kg}\cdot\text{K})+(1.00\text{kg})(0.500\text{kcal/kg}\cdot\text{K})]$$
$$=\Delta t(0.500\text{kcal/K})$$

于是 $\Delta t=\dfrac{0.538\text{kcal}}{0.500\text{kcal/K}}=1.08\text{K}=1.08℃\quad t_{终}=(25.0+1.08)℃=26.1℃$

18.16 对于反应物质量给定的最"普通的"放热化学反应：

$$2H\longrightarrow H_2\qquad \Delta E=-103\text{kcal}$$

计算在2.0mol氢原子形成1.0mol氢分子后理论上的质量减少量。

解 $$E=mc^2$$

质量的变化量Δm,相应于所给出的能量变化ΔE为

$$\Delta m=\frac{\Delta E}{c^2}=\frac{(-103\text{kcal})(4184\text{J/kcal})}{(3.0\times10^8\text{m/s})^2}=-4.79\times10^{-12}\text{kg}$$

18.2 热容和量热学

注意：在做这部分的问题前，你应该熟悉一下表18.1。

18.17 以单位kJ/kg·K确定水的热容。

解 $$\left(\frac{1.000\text{kcal}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)\left(\frac{4.184\text{kJ}}{\text{kcal}}\right)=4.184\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$$

18.18 下表给出几种物质的每克熔化焓和相应的分子量：

	熔化焓/(cal/g)	分子量/(g/mol)
(a)	80	18
(b)	45	20
(c)	90	30
(d)	45	60
(e)	45	30

确定哪两种物质有同样的摩尔熔化焓。

解 (c)和(d)的$\Delta H_{熔}$相等。

(a) (80cal/g)(18g/mol)=1440cal/mol

(b) (45cal/g)(20g/mol)=900cal/mol

(c) (90cal/g)(30g/mol)=2700cal/mol

(d) (45cal/g)(60g/mol)=2700cal/mol

(e) (45cal/g)(30g/mol)=1350cal/mol

18.19 使下列物质温度从15℃升到65℃需要多少卡热量？(a)1.0g水；(b)5.0g Pyrex牌玻璃；(c)20g铂。已知Pyrex牌玻璃的比热容为0.20cal/g·K；铂为0.032cal/ g·K。

解 $$q=mc\Delta t$$

(a) 热量=(1.0g)(1.00cal/g·℃)[(65−15)℃]=50cal

(b) 热量=(5.0g)(0.20 cal/g·℃)(50℃)=50cal

(c) 热量=(20g)(0.032 cal/g·℃)(50℃)=32cal

18.20 铝的比热是0.214cal/g·℃，计算使40.0g铝从20.0℃升到32.3℃需要多少热量？

解 热量=(质量)(比热)(温度变化量)=(40.0g)(0.214cal/g·℃)(12.3℃)=105cal

18.21 银的比热是0.0565cal/ g·℃，假定环境与容器之间没有热交换，计算当100g 40.0℃的银浸入到60.0g 10.0℃的水中时的最终温度。

解 设t是最终温度。

热量=(质量)(比热)(温度变化量)

银的热损失=(100g)(0.0565cal/g·℃)[(40.0−t)℃]

水获得的热=(60.0g)(1.00cal/g·℃)[(t−10.0)℃]

既然银损失的热被水吸收，那么两者(绝对值)是相等的：

$$(100g)(0.0565cal/g\cdot ℃)[(40.0-t)]℃=(60.0g)(1.00cal/g\cdot ℃)[(t-10.0)℃]$$

$$t=12.6℃$$

18.22 计算使60.0g的铝从35℃升到55℃时需要多少卡的热量。

解答 Al的摩尔比热容是5.8cal/mol·℃(表18.1)。

表18.1 1.00atm和298K条件下的平均摩尔热容

金属元素	C_p		别的元素和化合物	C_p	
	cal/mol·℃	J/mol·K		cal/mol·℃	J/mol·K
Ag	6.1	26	C	2.04	8.5
Al	5.8	24	H_2	6.90	28.9
Au	6.07	25.4	N_2	6.94	29.0
Bi	6.1	26	O_2	7.05	29.5
Cd	6.2	26	Al_2O_3	18.96	79.33
Cr	5.6	23	CH_4	8.60	36.0
Cu	5.85	24.5	C_2H_6	12.71	53.18
Fe	5.9	25	CO	6.97	29.2
Pb	6.4	27	CO_2	8.96	37.5
Sn	6.4	27	Fe_2O_3	24.91	104.2
Zn	6.06	25.4	HBr	6.58	27.5
			$H_2O(g)$	5.92	24.8
			$H_2O(l)$	18.00	75.3
			$H_2O(s)$	8.8	36.8
			NH_3	8.63	36.1
			SnO_2	13.53	56.61

$$q=mc\Delta t=(60.0g)\left[\left(\frac{5.8cal}{mol\cdot ℃}\right)\left(\frac{1mol}{27.0g}\right)\right](20℃)=258cal=0.26kcal$$

18.23 确定将95℃、100.0g的锌浸入到15℃、50.0g的水中后系统的最终温度。

解答 锌损失热的绝对值等于水获得热的绝对值。

$$|热损失|=|获得热|$$

$$100g\left(\frac{6.06cal}{mol\cdot ℃}\right)\left(\frac{1mol}{65.37g}\right)(95°-t)=50.0g\left(\frac{1.00cal}{g\cdot ℃}\right)(t-15℃)$$

$$9.27(95°-t)=50t-750°$$

$$t=28℃$$

18.24 如果将含有45.0g水的量热器从23.0℃升到32.0℃需要2.00kJ的能量，那么量热器的水当量为多少(即相当于多少克的水)?

解答 如果量热器是由水构成的，那么它与其内盛装物质的"总质量"可由下列式子得出

$$热量=(“总质量”)(热容)(\Delta t)$$

$$“总质量”=\frac{热量}{(c)(\Delta t)}=\frac{2.00kJ}{(4.184kJ/kg\cdot K)(9.0K)}=0.053kg=53g$$

所含水的实际质量是45.0g，于是在吸收热量上量热计的"有效质量"——相当于水的质量为

$$(53-45.0)g=8g$$

18.25 若$\Delta H_{冷凝}=-9.72kcal/mol$，计算1.00g、100℃水的冷凝焓。

解答
$$(1.00g)\left(\frac{1mol}{18.0g}\right)\left(\frac{-9720cal}{mol}\right)=-540cal$$

18.26 如果$\Delta H_{升华}=3.87kcal/mol$，计算100g、183K二氧化碳的升华焓。

解答
$$(100g)\left(\frac{1mol}{44.0g}\right)\left(\frac{3.87kcal}{mol}\right)=8.80kcal$$

18.27 45.0g 的某种合金样品被加热到 90.0℃，然后放入盛有 82.0g、23.50℃水的烧杯中，水的最终温度为 26.25℃，求该合金的比热容。

解 $q=mc(\Delta t)=(82.0\text{g})(1.00\text{cal/g}\cdot℃)(2.75℃)=225.5\text{cal}$ = 合金损失的热量

$$c=\frac{q}{m(\Delta t)}=\frac{225.5\text{cal}}{(45.0\text{g})[(90.0-26.25)℃]}=0.0786\text{cal/g}\cdot℃$$

18.28 若一物质的比热容为 h cal/g·K，那么求它的以单位 Btu/lb·℉表示的比热容。

解
$$\left(h\frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{K}}\right)\left(\frac{1\text{Btu}}{252\text{cal}}\right)\left(\frac{454\text{g}}{1\text{b}}\right)\left(\frac{5\text{K}}{9℉}\right)=1.00h\text{Btu/lb}\cdot℉$$

以℃为单位的温度差与以开尔文(Kelvin)为单位是一样的。

18.29 求 1.00g 的水在 0℃时冷凝为冰的焓变。已知 $\Delta H_{熔}=1.435\text{kcal/mol}$。

解 凝固只是融化的逆过程，于是焓变一定是 1.435kcal/mol。

$$\Delta H=\frac{-1435\text{cal/mol}}{18.0\text{g/mol}}=-79.7\text{cal/g}$$

于是，0℃，1.00atm 压力时凝固 1.00g 水时释放 79.7cal 的热。

18.30 25.0g 的某种合金样品被加热到 100.0℃，然后放入盛有 90g、25.32℃水的烧杯中，水的最终温度为 27.18℃，忽略传入房间的热损失及烧杯本身的热容，求该合金的比热容。

解 合金损失的热＝水吸收的热

$$(25.0\text{g})(c)[(100.0-27.2)\text{K}]=(90\text{g})(1.00\text{cal/g}\cdot\text{K})[(27.18-25.32)\text{K}]$$

解得 $c=0.092\text{cal/g}\cdot\text{K}$

18.31 设计一种测定一种固体物质的比热容的实用方法。

解 在水浴中加热一定质量的物质到特定温度，迅速干燥，然后转移到某一已测量温度的一定质量的冷水中，注意避免使水溅泼出，测量系统的最终温度，如问题 18.23 中那样计算。

18.32 当盛有 400g 水的量热器吸收了 10.000kJ 的电能时，量热器及水的温度升高了 5.00℃。问量热器相当于质量为多少的水？

解
$$(10.000\text{kJ})\left(\frac{1.000\text{kcal}}{4.184\text{kJ}}\right)=2.390\text{kcal}$$

此能量使之升高 5.00℃的水的质量可由下式求出

$$\frac{2390\text{cal}}{(1.00\text{cal/g}\cdot℃)(5.00℃)}=478\text{g}$$

既然仅有 400g 的水，那么量热器一定吸收剩余的热。按吸收的热，量热器相当于 78g 的水。

18.33 计算当将 0.75mol 的熔融铝在其熔化温度 658℃固化且冷却到 25℃过程中放出的热。已知铝的熔化焓为 76.8cal/g。

解 (a)液体固化和(b)冷却这两种情况都释放热(铝损失的热是负值)。

$$热(a)=(0.75\text{mol})\left(\frac{27.0\text{g}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{-76.8\text{cal}}{\text{g}}\right)=\ 1555\text{cal}$$

$$\Delta t=t_2-t_1=(25-658)℃=-633℃$$

$$热(b)=(0.75\text{mol})\left(\frac{5.8\text{cal}}{\text{mol}\cdot℃}\right)(-633℃)=-2754\text{cal}$$

释放的总热量＝热(a)＋热(b)＝[(−1555)＋(−2754)]cal＝−4300cal＝−4.3kcal

18.34 某种物质的熔点为 70℃，沸点为 450℃，熔化焓为 30.0cal/g，蒸发焓为 45.0cal/g，比热容为 0.215cal/g·K。计算将 100.0g 该物质从 70℃的固态转变到 450℃的气态需要的热量。

解
$$\Delta H_{fus}=(100.0\text{g})\left(\frac{30.0\text{cal}}{\text{g}}\right)=3000\text{cal}$$

$$\Delta H_{加热}=(100.0\text{g})\left(\frac{0.215\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{K}}\right)[(450-70)\text{K}]=8170\text{cal}$$

$$\Delta H_{vap}=(100.0\text{g})\left(\frac{45.0\text{cal}}{\text{g}}\right)=4500\text{cal}$$

$$\Delta H_{总}=\Delta H_{fus}+\Delta H_{加热}+\Delta H_{vap}=15.7\text{kcal}$$

18.35 求将 10.0g 的 $H_2O(s)$ 从 −10℃升温到 10℃液态水的过程中需要多少热？

解答 所加的热促使下列变化：

$$\text{固体}\xrightarrow[1]{}\text{固体}\xrightarrow[2]{}\text{液体}\xrightarrow[3]{}\text{液体}$$

−10°　　0°　　0°　　+10°

$$\Delta H_1=m(c)\Delta t\quad=10\text{g}(0.50\text{cal/g}\cdot℃)(10℃)=50\text{cal}$$
$$\Delta H_2=m(\Delta H_{fus})=10\text{g}(80\text{cal/g})\quad=800\text{cal}$$
$$\Delta H_3=m(c)\Delta t\quad=10\text{g}(1.0\text{cal/g}\cdot℃)(10℃)=100\text{cal}$$
$$\Delta H_{总}=950\text{cal}$$

18.36 求将 100g、0℃的冰转变为 100℃的水蒸气需要多少热？

$\Delta H_{fus}=80\text{kcal/kg}$　　$\Delta H_{vap}=540\text{kcal/kg}$　　比热容 $=1.00\text{kcal/kg}\cdot\text{K}$

解答 可以考虑热分三步吸收：融化、受热、蒸发。总热量是三步的总和

$$\Delta H_{fus}=0.100\text{kg}(80\text{kcal/kg})\quad=8.0\text{kcal}$$
$$\Delta H_{受热}=0.100\text{kg}(1.00\text{kcal/kg}\cdot\text{K})(100\text{K})=10.0\text{kcal}$$
$$\Delta H_{vap}=0.100\text{kg}(540\text{kcal/kg})\quad=54.0\text{kcal}$$
$$\Delta H_{总}=72.0\text{kcal}$$

18.37 将 0.300kg、100℃的金属铊放入一定质量、10.0℃的水中，使水的温度升至 25.0℃，求水的质量。已知铊和水的比热容分别是 0.0333cal/g·℃和 1.00 cal/g·℃。

解答

$$\text{铊损失的热}=300\text{g}(0.0333\text{cal/g}\cdot℃)(75℃)=750\text{cal}$$
$$\text{水吸收的热}=750\text{cal}=m(1.00\text{cal/g}\cdot℃)(15℃)$$
$$m=50\text{g}$$

18.38 已知将 20g 的 Al 从 90℃加热到 115℃，需要 105cal 的热，求 Al 的 C_p 值（单位：cal/mol·℃）。

解答 $\text{热量}=nC_p\Delta t=\left(\frac{20}{27}\text{mol}\right)C_p(115-90)℃=105\text{cal}$　　$C_p=5.7\text{cal/mol}\cdot℃$

18.39 将 20.0g、100℃的水蒸气冷凝冷却到 20℃需释放多少热量？

解答

$$\Delta H(\text{冷凝})=-(\text{质量})(\text{蒸发热})=-(20.0\text{g})(540\text{cal/g})=-10.8\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{冷却})=mc\Delta T=(1.00\text{cal/g}\cdot\text{K})(20.0\text{g})[(20-100)\text{K}]=-1.6\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{总})=-10.8-1.6=-12.4\text{kcal}$$

释放的总热是 12.4kcal。

18.40 将 40.0g、 10℃的冰（$c=0.5$ cal/g·K）转变为 120℃的蒸汽（$c=0.33$ cal/g·K）需要吸收多少热？

解答

$$\Delta H(\text{冰})=mc\Delta T=(0.5\text{cal/g}\cdot\text{K})(40.0\text{g})(10\text{K})=0.2\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{熔化})=m(\text{熔化热})=(40.0\text{g})(80\text{cal/g})=3.2\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{冰})=mc\Delta T=(1.00\text{cal/g}\cdot\text{K})(40.0\text{g})(100\text{K})=4.0\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{蒸发})=m(\text{蒸发热})=(40.0\text{g})(540\text{cal/g})=21.6\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{汽})=mc\Delta T=(0.33\text{cal/g}\cdot\text{K})(40.0\text{g})(20\text{K})=0.3\text{kcal}$$
$$\Delta H(\text{总})=(0.2+3.2+4.0+21.6+0.3)\text{kcal}=29.3\text{kcal}$$

18.41 (a) 将 100g 的铜（$c=0.092$cal/g·K）从 10℃加热到 100℃需要多少热量？(b) 若将 100g、10℃的铝（$c=0.217$cal/g·K ）吸收与(a)中相同量的热，那么铜和铝，哪个会变得更热？

解答 (a) $\Delta H=mc\Delta T=(0.092\text{cal/g}\cdot\text{K})(100\text{g})[(100-10)\text{K}]=830\text{cal}$

(b) 既然铜的比热容比铝的小，那么使一定质量的铜升高 1K 所需的热量应比同样质量的铝要少，因此铜更热。

18.42 将 150g、0℃的冰与 300g、50℃的水混合，求其最终的温度 t。

解答 (1) 考虑到冰吸收的热和其熔化的水吸收的热，有

$$\Delta H(\text{熔化})=(80.0\text{cal/g})(150\text{g})=1.20\times10^4\text{cal}$$
$$\Delta H(\text{升温})=mc\Delta T=(1.00\text{cal/g}\cdot\text{K})(150\text{g})[(t-0)\text{K}]$$

(2) 现在考虑热水损失的热

$$\Delta H=mc\Delta T=(1.00\text{cal/g}\cdot\text{K})(300\text{g})[(t-50)\text{K}]$$

这里 $t<50$

(3) 既然在系统(1)和(2)中没有泄漏或传到系统之外的热量，那么总的 ΔH 一定等于 0

$$1.20\times10^4+150t+300(t-50)=0$$

解得 $t=6.7℃$

18.43 求将 1.00kg、0℃的冰与 9.00kg、50℃的水混合后的最终温度。已知冰的熔化热是 80.0cal/g。

解 $(1.00\text{kg 冰})\left(\frac{80.0\text{kcal}}{\text{kg}}\right)=80.0\text{kcal}$ 此热量使冰在 0℃时熔化成水

$$q=mc\Delta t$$
$$80.0\times10^3\text{cal}=(9.00\times10^3\text{g})\left(\frac{1.00\text{cal}}{\text{g}\cdot℃}\right)\Delta t$$
$$\Delta t=8.89℃$$

由于熔化吸热使高温的水温度降低到(50－8.89)℃＝41℃，熔化的水吸收的热等于从 41℃的水损失的热。

$$(1.00\times10^3\text{g})c(t-0°)=(9.00\times10^3\text{g})c(41°-t)$$
$$t=37℃$$

18.44 将 10g、0℃的冰转变为 100℃的蒸汽需要多少热？已知 100℃时水的蒸发热为 540cal/g。

解
$$\Delta H_{总}=\Delta H_{熔化}+\Delta H_{加热}+\Delta H_{蒸发}$$
$$=10\text{g}\left[\frac{80\text{ cal}}{\text{g}}+\left(\frac{1.00\text{cal}}{\text{g}\cdot℃}\right)(100℃)+\frac{540\text{cal}}{\text{g}}\right]=7200\text{cal}=7.2\text{kcal}$$

18.45 计算将 10.0g、－10.0℃的冰用 2.00g、115.0℃和 1.00atm 压力下的水蒸气处理后，系统的最终温度。已知 $\Delta H_{vap}=9.72\text{kcal/mol}$。

解 水蒸气损失的热被冰吸收。必须考虑下列过程损失的热：(1)蒸汽冷却到凝结点，(2)冷凝到液态，(3)冷却液体。同样，传送到冰的热将用于：(1)加热固体到熔点，(2)熔化，(3)加热液态水。所有的每一单步都要保证对于各个步骤都有足够的热。加热固体到 0℃需要

$$(10.0\text{g})\left(\frac{1\text{mol}}{18.0\text{g}}\right)=(0.555\text{mol})\left(\frac{8.8\text{cal}}{\text{mol}\cdot℃}\right)(10℃)=49\text{cal}$$

冷却蒸汽到 100℃产生

$$(2.00\text{g})\left(\frac{1\text{mol}}{18.0\text{g}}\right)=(0.111\text{mol})\left(\frac{5.92\text{cal}}{\text{mol}\cdot℃}\right)(-15℃)=-9.87\text{cal}$$

既然需要更多的热，水冷凝产生

$$(0.111\text{mol})\left(\frac{-9720\text{cal}}{\text{mol}}\right)=-1080\text{cal}$$

可能被用于熔化冰

$$(0.555\text{mol})\left(\frac{1435\text{cal}}{\text{mol}}\right)=800\text{cal}$$

剩下的热加热水，至此传导的热可以概括为

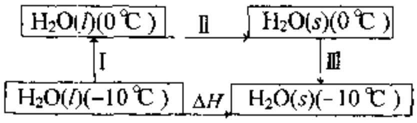
损失的	获得的
－9.87 cal	49 cal
－1080 cal	800 cal
－1090 cal	849 cal

10.0g 0℃的水、2.00g 100℃水和 1090－849＝240cal(2 位有效数字)热达到平衡，计算而得

$$(10.0g)(1.00cal/g\cdot ℃)(t-0.0°)=(2.00g)(1.00cal/g\cdot ℃)(100°-t)+240cal$$
$$10.0t=200-2.00t+240$$
$$12.0t=440$$
$$t=37℃$$

18.46 计算 1.00mol、−10.0℃水凝固成 −10.0℃冰的过程中的焓变。已知 0℃时 $\Delta H_{熔}$ = 1.435kcal/mol。

解答



$$\Delta H_{II}=-1435\ cal \qquad \Delta H_{I}=(18.0g)(1cal/g\cdot K)(10K)=180cal$$
$$\Delta H_{III}=(1.00mol)(8.8cal/mol\cdot K)(-10K)=-88cal$$
$$\Delta H=\Delta H_{I}+\Delta H_{II}+\Delta H_{III}=-1343cal=-1.343kcal$$

18.47 一个钢制水蒸气锅炉重 900kg，盛有 400kg 的水。假设有 70%的热传送到锅炉和水中，计算从 10℃加热到 100℃需要多少热量，已知钢的比热容是 0.11kcal/kg·K。

解答 $\Delta H(加热)=[mc(锅炉)+mc(冰)]\Delta T$

$$=[(0.11)(900)kcal/K+(1.00)(400)kcal/K](90K)=44\ 900kcal$$

$$需要的热量=\frac{44\ 900kcal}{0.70}=64\ 000kcal$$

18.48 乙烷气体 C_2H_6 的燃烧热是 368kcal/mol，假定 60.0%的热是有用的，那么需要燃烧多少立方米（在 STP 下测得）的乙烷才足以使 50.0kg、10℃的水转变为 100℃的水蒸气？

解答 每克水需热=(90cal(用于加热水到 100℃))+(540cal(用于蒸发))=630cal(总)

$$50.0kg\ 水需热=(50.0\times10^3gH_2O)\left(\frac{630\ cal}{g}\right)=31\ 500\times10^3cal=31\ 500kcal$$

$$(31\ 500kcal)\left(\frac{100kcal(总的)}{60.0(kcal)(利用的)}\right)=52\ 500kcal(总的热),(52\ 500kcal)\left(\frac{1mol}{368kcal}\right)$$
$$=143mol\ C_2H_6$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(143\ mol)(0.0821\ L\cdot atm/mol\cdot K)(273K)}{(1.00atm)}=3210L=3.21m^3$$

18.49 当燃烧 1.0kg 的无烟煤时释放约 7300kcal 的热量，那么使 4.0kg 的水从室温（20℃）加热到沸点（1atm 压力下）时需要燃烧多少煤？假设所有的热都被利用。

解答 $\Delta H(加热)=mc\Delta T=(1.00kcal/kg\cdot K)(4.0kg)[(100-20)K]=320kcal$

$$需要煤的质量=\frac{320kcal}{7300kcal/kg}=0.044kg=44g$$

18.50 计算将 100g、45.0℃的铅片放入到 0℃、2.00g 冰与 10.0g 水的冰水混合物中后系统的最终温度。

解答 铅损失的热首先融化冰，然后，若足够，进一步用来加热总的水。融化冰需要

$$(2.00g)\left(\frac{1mol}{18.0g}\right)\left(\frac{1435\ cal}{mol}\right)=160cal$$

但即使铅冷却到 0℃，放出的热量仅有

$$(100g)\left(\frac{1mol}{207.2g}\right)\left(\frac{6.4\ cal}{mol\cdot ℃}\right)(45℃)=139cal$$

既然没有足够的热融化所有的冰，一部分仍维持凝固态，最后温度将是 0℃。

18.51 已知燃烧 5.00g 焦炭可使 1.00kg 水从 10℃升温到 47℃，计算焦炭的燃烧热（kcal/g）。

解答 $q=mc\Delta t=(1.00\times10^3g)(1.00cal/g\cdot ℃)(47-10)℃=37\times10^3cal=37kcal$

$$\frac{37kcal}{5.00g\ 焦炭}=7.4kcal/g\ 焦炭$$

18.52 假定50%的热是可用的，那么燃烧200L甲烷CH_4(STP下测得)可使多少千克水从15.0℃加热到95.0℃？已知甲烷的燃烧热是211kcal/mol。

解 $n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1.00\text{atm})(200\text{L})}{(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\text{K})}=8.92\text{mol } CH_4$

$$(8.92\text{mol } CH_4)\left(\frac{211\ \text{kcal}}{\text{mol } CH_4}\right)=1880\text{kcal}\quad \text{可利用的热}=(1880\text{kcal})(0.50)=940\text{kcal}$$

$$m=\frac{q}{c\Delta t}=\frac{940\text{kcal}}{(1.00\text{kcal/kg}\cdot\text{K})(80.0\text{K})}=11.8\text{kg}$$

18.53 在一铜量热器中燃烧3.00g碳生成二氧化碳。量热器的质量是1500g，量热器中水的质量是2000g。初始温度为20.0℃，最终温度为31.3℃，计算碳的燃烧热(单位：cal/g)。已知铜的比热容为0.092cal/g·K。

解 $q(\text{量热器})=[mc(\text{Cu})+mc(H_2O)]\Delta T$

$$=[(0.092\text{cal/g}\cdot\text{K})(1500\text{g})+(1.00\text{cal/g}\cdot\text{K})(2000\text{g})][(31.3-20.0)\text{K}]$$
$$=2.4\times10^4\text{cal}$$

$$\text{碳的热值}=\frac{2.4\times10^4\text{cal}}{3.00\text{g}}=8.0\times10^3\text{cal/g}$$

18.54 156g、50℃的Al放入到100g、20℃的水中，最终温度为30℃，求Al的比热容。

解 $$(156\text{g Al})c[(50-30)\text{K}]=(100\text{g}H_2O)(4.18\text{J/g}\cdot\text{K})[(30-20)\text{K}]$$

$$c=1.3\text{J/g}\cdot\text{K}$$

18.55 一保温容器中盛有30.0g的水(比热：4.184J/g·K)和10.0g的Al(比热容为0.890J/g·K)，温度均为35.0℃。

(a) 要使容器内的物质(水+Al)冷却到0.0℃又不使水凝固成冰需要释放多少热量？

(b) 使(a)中物质冷却到0.0℃至少需用多少−5℃的冰？

已知冰的比热为2.092J/g·K，冰的$\Delta H_{熔}$为6.02kJ/mol。

解 (a) $\text{热量}=(30.0\text{g}H_2O)(4.184\text{J/g}\cdot\text{K})(35.0\text{K})+(10.0\text{g Al})(0.890\text{J/g}\cdot\text{K})(35.0\text{K})$
$=4700\text{J}$

(b) $\text{热量}=m\left((2.092\text{J/g}\cdot\text{K})(5.0\text{K})+\frac{6020\text{J/mol}}{18.0\text{g/mol}}\right)=4700\text{J}\qquad m=\frac{4700\text{J}}{345\text{J/g}}=13.6\text{g 冰}$

18.56 使50g、50℃的$H_2O(l)$升温转变为200℃的$H_2O(g)$需要多少能量？已知100℃时的$\Delta H_{蒸}=40.7\text{kJ/mol}$，液态水的比热容=4.18kJ/kg·K，气态水的比热容=1.84kJ/kg·K。

解 $\Delta H=\Delta H_{液}+\Delta H_{蒸}+\Delta H_{汽}$

$$=(50\times10^{-3}\text{kg})\left[\left(\frac{4.184\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(50\text{K})+\left(\frac{1\text{mol}}{18.0\times10^{-3}\text{kg}}\right)\left(\frac{40.7\text{kJ}}{\text{mol}}\right)+\left(\frac{1.84\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right)(100\text{K})\right]$$
$$=133\text{kJ}$$

18.57 25℃时，2.00molH_2和1.00molO_2反应生成$H_2O(g)$，假设没有热损失，确定水的最终温度($\Delta H_f=-57.79\text{kcal/mol}$)。

解 反应产生115.58kcal的热量，用于加热2.00mol的气态水。

$$115.58\times10^3\text{cal}=(2.00\text{mol})\left(\frac{5.92\text{cal}}{\text{mol}\cdot℃}\right)\Delta t$$

$$t_f-t_i=\Delta t=9762℃$$
$$t_f=(9762+25)℃=9790℃$$

18.3 Dulong和Petit规则

18.58 估计铂的比热容。

解 按照Dulong和Petit规则，铂的摩尔热容(或任何金属元素)是6cal/mol·℃，于是其比热容应为

$$\frac{6\text{cal}}{\text{mol}\cdot℃}\left(\frac{1\text{mol}}{195\text{g}}\right)=0.03\text{cal/g}\cdot℃$$

18.59 某 40.0g、50.0℃的金属样品浸入到 100.0g、10.0℃的水中，系统的最终温度是 13.0℃，求该金属的比热容及近似原子量。

解答 损失的热＝－获得的热

$$(40.0\text{g})c(37.0℃)=(100\text{g})(1.0\text{cal/g}\cdot℃)(3.0℃)$$

$$c=0.20\text{cal/g}\cdot℃$$

按照 Dulong 和 Petit 规则，金属的摩尔热容约是 6cal/mol · ℃，于是原子量约是

$$\frac{6\text{cal/mol}\cdot℃}{0.20\text{cal/g}\cdot℃}=30\text{g/mol}=30\text{u}$$

18.60 1.6mol 某种未知金属晶体温度为 60.0℃，浸入到 100g、20.0℃的水中，估计系统的最终温度。

解答 根据 Dulong 和 Petit 规则，C= 6cal/mol · ℃，则

$$(1.6\text{mol})(6\text{cal/mol}\cdot℃)(60.0-t)=100\text{g}(1.0\text{cal/g}\cdot℃)(t-20.0)$$

$$t=24℃$$

18.61 一种金属元素，它的比热容为 0.11cal/g · ℃，形成的一氧化物含氧 22.27%。确定该元素。

解答 根据 Dulong 和 Petit 规则，原子量可以大约被确定为

$$\frac{6\text{cal/mol}\cdot℃}{0.11\text{cal/g}\cdot℃}=55\text{g/mol}$$

在 100g 样品中

$$(22.27\text{g O})\left(\frac{1\text{mol O}}{16.00\text{g O}}\right)=1.392\text{mol O}\quad(77.73\text{gM})\left(\frac{1\text{mol M}}{55\text{g M}}\right)=1.4\text{mol M}$$

实验式是 MO，那么如果含有 1.392mol O，就一定也含有 1.392mol M

$$\frac{77.73\text{g}}{1.392\text{mol}}=55.84\text{g/mol}=55.84\text{u}$$

金属最可能是 Fe。

18.62 两个 10g 不同材料的金属棒被加热到 60℃，然后浸入到相同的保温容器中，每个容器都盛有 200g、20℃的水。问：原子量较大的还是原子量较小的金属能使容器中的水温度升得更高？

解答 根据 Dulong 和 Petit 规则，摩尔热容已知大约是相等的，因此

$$c_1(\text{AW}_1)=c_2(\text{AW}_2)$$

原子量低的金属比热容更高，温度升高得越多。

18.63 某种金属元素形成的氧化物含金属 M 89.70%，M 的比热容是 0.0305cal/g · K。求此金属元素的准确原子量。

解答 由热容信息可以计算近似原子量，由化学分析可以计算确切的化合物质量而不是原子量，因为氧化物的分子式未知，所以必须结合这两个信息。

根据 Dulong 和 Petit 规则，

$$\text{AW}\approx\frac{6\text{cal/mol}\cdot\text{K}}{0.0305\text{cal/g}\cdot\text{K}}=200\text{g/mol}$$

在氧化物的化学分析中，计算结合 1mol 氧原子的 M 的质量：

$$m(\text{M})/\text{mol O}=\frac{89.70\text{gM}}{\dfrac{10.30\text{g O}}{16.00\text{g O/mol O}}}=139.34\text{g M/mol O}$$

下面用一些已知的简单金属氧化物建立氧化物的可能分子式表

可能的分子式	M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3
$n(O)/n(M)$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3
$139.34n(O)/n(M)=AW$	69.67	139.34	209.01	278.68	348.35	418.02

第三行是每摩尔 M 的克数，即 M 的确切原子量。仅有 M_2O_3 接近于 Dulong 和 Petit 规则给出的近似值。于是 M 的原子量是 209.01。

18.64 某种元素的比热容为 0.0276cal/g·K，若 114.79g 该元素的一种氯化物含该金属元素 79.34g，求该元素的准确原子量。

解 近似原子量$=\frac{6\text{cal/g}\cdot\text{K}}{0.0276\text{cal/g}\cdot\text{K}}=220\text{g/mol}$

$$m(\text{c 氯})=(114.79\text{g(总)})-(79.34\text{g(金属)})=35.45\text{g Cl}$$

$$(35.45\text{g Cl})\left(\frac{1\text{mol Cl}}{35.45\text{g Cl}}\right)=1.000\text{mol Cl} \qquad 79.34\text{g}=\text{M 的当量质量}$$

$$\frac{220\text{g/mol}}{79.34\text{g/eq}}=3\text{eq/mol} \qquad \text{(取最接近的整数)}$$

$$AW=(79.34\text{g/eq})(3\text{eq/mol})=238.0\text{g/mol}$$

18.65 一固体元素 M 的比热容是 0.0442cal/g·K，一种强化的该元素的硫酸盐含该元素 42.2%（质量百分比）。(a) 由此推断该元素的原子量；(b) 此硫酸盐的实验式是什么？

解 近似原子量$=\frac{6\text{ cal/mol}\cdot\text{K}}{0.0442\text{ cal/g}\cdot\text{K}}=140\text{g/mol}$

$$(42.2\text{gM})\left(\frac{1\text{mol M}}{140\text{g M}}\right)=0.30\text{mol M} \qquad (57.8\text{g }SO_4^{2-})\left(\frac{1\text{mol }SO_4^{2-}}{96.0\text{g }SO_4^{2-}}\right)=0.602\text{mol }SO_4^{2-}$$

可见化合物是 $M(SO_4)_2$，1molM 的确切质量，即原子量为

$$\frac{42.2\text{g}}{0.301\text{mol}}=140.2\text{ g/mol}$$

则金属离子是 Ce^{4+}，化合物是 $Ce(SO_4)_2$。

18.66 一"新"元素 El，形成的氯化物中每含 1g El 就含 1.455gCl，纯 El 的比热容是 0.050cal/g·K。估计 El 的原子量，并推断它的氯化物的实验式。

解 根据 Dulong 和 Petit 规则，

$$\text{原子量}\approx\frac{6\text{ cal/mol}\cdot\text{K}}{0.050\text{ cal/g}\cdot\text{K}}=120\text{g/mol}$$

于是对于 1mol El 原子，定有

$$(120\text{g El})\left(\frac{1.455\text{g Cl}}{\text{g El}}\right)=175\text{gCl} \qquad (175\text{g Cl})\left(\frac{1\text{mol Cl}}{35.5\text{g Cl}}\right)=5\text{mol Cl}$$

每摩尔 El 原子就有 5mol Cl 原子，即分子式为 $ElCl_5$。由这些结果表明"新元素"是锑，原子量是 121.75g/mol，则形成化合物的分子式是 $SbCl_5$。

18.4 焓变

注意：在进行这部分练习之前，先熟悉一下表 18.2。

18.67 一早期模型的协和式超音速飞机以航速飞行时每小时消耗 4700gal（加仑）的航空燃料。燃料的密度为 6.65 lb/gal，燃烧焓变 ΔH 为 −10500kcal/kg。计算飞机在超音速航行时所消耗的能量，单位以 MW 表示（$1\text{MW}=10^6\text{W}=10^6\text{J/s}$）。

解

$$\frac{(4700\text{ gal})\left(\frac{6.65\text{ lb}}{\text{gal}}\right)\left(\frac{1\text{ kg}}{2.20\text{ lb}}\right)\left(\frac{10\,500\text{kcal}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{4.18\text{kJ}}{\text{kcal}}\right)\left(\frac{1\text{MW}}{10^3\text{kW}}\right)}{\text{h}\left(\frac{3600\text{s}}{\text{h}}\right)}=173\text{MW}$$

18.68 两种溶液，起始温度为 25.08℃，在一保温瓶中混合，一种溶液含有 400mL、0.200mol/L

表 18.2　298K 时的标准生成焓，$\Delta H_f^\ominus$

	kcal/mol[1]		kcal/mol[1]		kcal/mol[1]
$AgBr(s)$	−23.8	$Cr_2O_3(s)$	−272.7	$NH_4Cl(s)$	−75.38
$AgCl(s)$	−30.36	$CuO(s)$	−37.6	$NH_3(g)$	−11.04
$AgI(s)$	−14.9	$Cu_2S(s)$	−19.0	$N_2H_4(g)$	12.05
$Al_2O_3(s)$	−399.1	$CuSO_4(s)$	−184.03	$N_2O(g)$	19.49
$Au(OH)_3(s)$	−100	$Fe_2O_3(s)$	−196.5	$NO(g)$	21.60
$BF_3(g)$	−265.4	$FeS(s)$	−22.8	$NO_2(g)$	8.09
$B_2H_6(g)$	7.5	$HBr(g)$	−8.66	$N_2O_4(g)$	2.19
$B_2O_3(s)$	−305.3	$HCl(g)$	−22.02	$N_2O_4(l)$	−4.66
$BaCO_3(s)$	−290.8	$HF(g)$	−64.2	$NaCl(s)$	−98.23
$BaO(s)$	−133.5	$HI(g)$	6.20	$NaHCO_3(s)$	−169.8
$BaSO_4(s)$	−350.2	$HNO_3(l)$	−41.61	$Na_2CO_3(s)$	−341.8
$Br(g)$	26.73	$H_2O(g)$	−57.79	$O_3(g)$	34.1
C(s，金刚石)	0.45	$H_2O(l)$	−68.32	$PCl_3(l)$	−76.4
$CF_4(g)$	−221	$H_2O_2(l)$	−44.88	$PCl_3(g)$	−68.6
$CH_4(g)$	−17.89	$H_2S(g)$	−4.815	$PCl_5(g)$	−89.6
$CH_3OH(g)$	−47.96	$H_2S(aq)$	−9.5	$PH_3(g)$	5.5
$C_9H_{20}(l)$	−65.85	$H_2SO_4(l)$	−193.91	$P_2O_5(s)$	−365.83
$(CH_3)_2N_2H_2(l)$	13.3	$HgO(s)$	−21.7	$POCl_3(g)$	−133.48
$C(NO_2)_4(l)$	8.8	$I_2(g)$	14.92	$SO_2(g)$	−70.96
$CO(g)$	−26.41	$KCl(s)$	−104.18	$SO_3(g)$	−94.45
$CO_2(g)$	−94.05	$KClO_3(s)$	−93.5	$SiO_2(s)$	−209.9
$CaC_2(s)$	−14.2	$KClO_4(s)$	−102.8	$SiCl_4(g)$	−145.7
$CaCO_3(s)$	−288.5	$LiAlH_4(s)$	−24	$SiF_4(g)$	−361.29
$CaCl_2(s)$	−190.0	$LiBH_4(s)$	−45	$WO_3(s)$	−201.5
$Ca(OH)_2(s)$	−235.80	$Li_2O(s)$	−143.1	$ZnO(s)$	−83.2
$CaO(s)$	−151.9	$NF_3(g)$	−30.4	$ZnS(s)$	−48.5
$ClF_3(l)$	−45.3				

1）要转换成 kJ/mol，需乘以 4.184。

的一元弱酸溶液，另一种含有 100mL、0.800mol/L 的 NaOH 溶液，混合后温度升至 26.25℃，那么中和 1mol 酸时能释放多少热？假定所有溶液的密度为 1.00 g/cm³ 且他们的比热容都是 4.2J/g·K（这些假定不完全正确，有错误，但是这些错误在最后的结果中可以相互抵消）。

解答　$$热 = mc\Delta t = (500g)(4.2J/g\cdot K)[(26.25-25.08)K] = 2.5\times10^3 J = 2.5kJ$$

$$(400mL)\left(\frac{0.200\ mol}{1000mL}\right) = 0.0800mol\ 酸 \qquad (100\ mL)\left(\frac{0.800mol}{1000mL}\right) = 0.0800mol\ 碱$$

$$\frac{2.5kJ}{0.0800mol} = 31kJ/mol$$

18.69　乙烯气体 C_2H_4 燃烧的热化学方程为

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\ominus = -337kcal$$

假定热效率为 70.0%，那么燃烧标准状况（STP）下 1.00m³ 的 C_2H_4 气体能使多少千克 20℃的水转变为 100℃的水蒸气？

解答　$$n(C_2H_4) = \frac{(1.00m^3)(1000L/m^3)}{22.4\ L/mol} = 44.6mol$$

$$\Delta H(1m^3)=n(C_2H_2)\times\Delta H(1mol)=(44.6mol)(-337kcal/mol)=-1.50\times10^4 kcal$$

则可利用的热为$(0.700)(1.50\times10^4 kcal)=1.05\times10^4 kcal$。

对于整个过程，考虑两个阶段：

$H_2O(l,20℃)\longrightarrow H_2O(l,100℃)$　　$\Delta H=(1.00kcal/kg\cdot K)(80K)=80kcal/kg$

$H_2O(l,100℃)\longrightarrow H_2O(g,100℃)$　　$\Delta H=540kcal/kg$

$\Delta H(总)=620kcal/kg$

于是转化的水的质量等于利用的热量除以每千克水所需要的热量，即

$$m(H_2O)=\frac{1.05\times10^4 kcal}{620kcal/kg}=16.9kg$$

18.70 用下列数据计算反应：$N_2O_4+3CO\longrightarrow N_2O+3CO_2$的$\Delta H$。

化合物	$\Delta H_f^\ominus$/(kJ/mol)
$CO(g)$	−110
$CO_2(g)$	−393
$N_2O(g)$	81
$N_2O_4(g)$	9.7

解答 $\Delta H=\Delta H_f^\ominus(N_2O)+3\Delta H_f^\ominus(CO_2)-\Delta H_f^\ominus(N_2O_4)-3\Delta H_f^\ominus(CO)$

$=[81+3(-393)-9.7-3(-110)]kJ=-778kJ$

18.71 碳燃烧生成二氧化碳的燃烧热为−393.5kJ/mol，计算碳在氧气中生成35.2g CO_2所释放的热。

解答 $$(35.2g\ CO_2)\left(\frac{1mol\ CO_2}{44.0g\ CO_2}\right)\left(\frac{-393.5kJ}{mol\ CO_2}\right)=-315kJ$$

18.72 从下列数据计算$C_6H_{12}O_6(s)$的$\Delta H_f^\ominus$：$C_6H_{12}O_6(s)$的$\Delta H_{燃烧}=-2816kJ/mol$，$CO_2(g)$的$\Delta H_f^\ominus=-393.5kJ/mol$，$H_2O(l)$的$\Delta H_f^\ominus=-285.9kJ/mol$。

解答 $$C_6H_{12}O_2+6O_2\longrightarrow 6CO_2+6H_2O$$

$$\Delta H=6\Delta H_f^\ominus(CO_2)+6\Delta H_f^\ominus(H_2O)-\Delta H_f(C_6H_{12}O_6)$$

$$\Delta H_f(C_6H_{12}O_6)=[6(-393.5)+6(-285.9)-(-2816)]kJ=-1260kJ$$

因为有1mol的$C_6H_{12}O_6$，那么$\Delta H_f^\ominus$就是−1260kJ/mol。

18.73 写出相应于下列$\Delta H_f^\ominus$值的两个反应方程：

$\Delta H_f^\ominus(NO_2(g))=33.84kJ/mol$　　$\Delta H_f^\ominus(N_2O_4(g))=9.66kJ/mol$

组合这两个方程得出反应方程：

$$2NO_2(g)\longrightarrow N_2O_4(g)$$

计算此反应的ΔH值，并判断此反应是放热还是吸热的。

解答 (1)　$\frac{1}{2}N_2+O_2\longrightarrow NO_6$　　$\Delta H=33.84kJ$

(2)　$N_2+2O_2\longrightarrow N_2O_4$　　$\Delta H=9.66kJ$

(2)−2(1)　$2NO_2\longrightarrow N_2O_4$　　$\Delta H=-58.02kJ$(放热反应)

18.74 考虑反应：

$$2C_2H_6(g)+7O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+6H_2O(l)\qquad \Delta H=-3119kJ$$

计算$C_2H_6(g)$的$\Delta H_f^\ominus$。

解答 $$\Delta H=4\Delta H_f^\ominus(CO_2)+6\Delta H_f^\ominus(H_2O)-2\Delta H_f^\ominus(C_2H_6)-7\Delta H_f^\ominus(O_6)$$

$$\Delta H_f^\ominus(C_2H_6)=\frac{[4(-393.5)+6(-285.8)-(-3119)]kJ}{2mol}=-84.9kJ/mol$$

18.75 丙烷可以用做家庭加热燃料，假定没有热损失，那么将50gal (1 gal=3.785L)的水从60℉加热到150℉需要燃烧多少立方英尺($1ft^3=28.3L$)25℃、1.00atm下的丙烷气体？已知$\Delta H_{燃烧}=-526.3kcal/mol$。

解答 $$(50\ gal)\left(\frac{3.785L}{gal}\right)\left(\frac{10^3 ml}{L}\right)\left(\frac{1.00cal}{mL}\right)\left(\frac{1kcal}{10^3 cal}\right)\left(\frac{1molC_3H_8}{526.3kcal}\right)=0.36molC_3H_8$$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.36\text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})}{1.00\text{atm}}=(8.8\text{L})\left(\frac{1\text{ft}^3}{28.3\text{L}}\right)=0.31\text{ft}^3$$

18.76 1.250g 苯甲酸样品($C_7H_6O_2$)放置在一燃烧弹中,燃烧弹在高压下充入过量的氧,密封并浸入一桶当作量热器用的水中。整个装置(包括燃烧弹、水桶、温度计及水)的热容是 2422cal/K,苯甲酸的氧化用电火花引发,在样品完全燃烧后浸入水中的温度计显示温度比燃烧前高 3.256K。那么在弹型量热器中燃烧每摩尔苯甲酸的 $\Delta E_{燃烧}$ 是多少?假设发出火花过程无须校正。

解答

$$q(酸)=-q(量热器)=-(2422\text{cal/K})(3.256\text{K})=-7.89\text{kcal}$$

$$\Delta E_{燃烧}=\frac{q(酸)}{n}=\frac{-7.89\text{kcal}}{(1.250\text{g})/(122.1\text{g/mol})}=-771\text{kcal/mol}$$

18.77 (a) 下列过程如何定义?

(i) $H_2O(s)\longrightarrow H_2O(l)$　　(ii) $CH_4+2O_2\longrightarrow CO_2+2H_2O$

(iii) $CO_2(s)\longrightarrow CO_2(g)$　　(iv) $2Na+Cl_2\longrightarrow 2NaCl$

(b) 结合(a)部分中的过程命名它们的焓变;(c) (b)中所命名的焓变在本质上是否不同(尽管在(b)中它们的名字不同)?

解答 (a)过程分别称做融化(熔化)、燃烧、升华和生成反应。(b)相应的焓变是熔化焓、燃烧焓、升华焓和生成焓。(c)尽管它们有不同的名字,但其也仅仅是不同过程的焓变,没有本质的不同。

18.78 计算下列反应在 298K 时的标准焓变:

$$CH_4(g,1\text{atm})+4CuO(s)\longrightarrow CO_2(g,1\text{atm})+2H_2O(l)+4Cu(s)$$

解答 产物(根据表 18.2)生成焓的总和是

$$[-94.05+2(-68.32)+4(0)]\text{kcal}=-230.7\text{kcal}$$

相应反应物的生成焓之和是

$$[(-17.89)+4(-37.6)]\text{kcal}=-168.3\text{kcal}$$

所以

$$\Delta H^\ominus_f=-230.7-(-168.3)=-62.4\text{kcal}$$

18.79 在 25℃和 1atm 下,如果可能的话下列哪一个或哪些有一个非零的 $\Delta H^\ominus_f$?

(a) Fe　(b)O　(c)C (s)　(d)Ne

解答 是(b)。在标准状态时元素的 $\Delta H^\ominus_f$ 为 0,如 Fe、C 和 Ne。而 O 因为不是在标准状态,所以其有非零 $\Delta H^\ominus_f$ (O_2 是标准状态)。

18.80 计算 $C_2H_4(g)$的燃烧焓。

解答

$$C_2H_4+3O_2\longrightarrow 2CO_2+2H_2O(l)$$

对于 $C_2H_4(g)$　$\Delta H^\ominus_f=12.4\text{kcal/mol}$

对于 $CO_2(g)$　$\Delta H^\ominus_f=-94.0\text{kcal/mol}$

对于 $H_2O(l)$　$\Delta H^\ominus_f=-68.3\text{kcal/mol}$

$\Delta H=2\Delta H^\ominus_f(CO_2)+2\Delta H^\ominus_f(H_2O)-\Delta H^\ominus_f(C_2H_4)=2(-94.0)+2(-68.3)-(12.4)=-337\text{kcal}$

18.81 298K 时下列反应的 $\Delta H=-84.4$kcal:

$$F_2+2HCl\longrightarrow 2HF+Cl_2$$

所有物质都是气体。已知 $\Delta H^\ominus_f(HF)=-64.2$kcal/mol,求 $\Delta H^\ominus_f(HCl)$ (单位:kcal/mol)为多少?

解答

$$\Delta H=2\Delta H^\ominus_f(HF)-2\Delta H^\ominus_f(HCl)=-84.4\text{kcal}$$

$$\Delta H^\ominus_f(HCl)=\frac{[2(-64.2)-(-84.4)]\text{kcal}}{2\text{mol}}=-22.0\text{kcal/mol}$$

18.82 硼在 1500℃时从晶态转化为非晶态的焓变为 0.40kcal/mol,那么在该温度下,50.0g 的硼从晶态转化为非晶态的焓变是多少?

解答

$$(50.0\text{g B})\left(\frac{1\text{mol B}}{10.81\text{g B}}\right)\left(\frac{0.40\text{kcal}}{\text{mol B}}\right)=1.9\text{kcal}$$

18.83 下面哪个反应过程的焓变能够代表 AgCl 的生成焓?并加以解释。

(a) $Ag^+(aq)+Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$ (b) $Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow AgCl(s)$

(c) $AgCl(s) \longrightarrow Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)$ (d) $Ag(s)+AuCl(s) \longrightarrow Au(s)+AgCl(s)$

解答 (b)(因为它是在标准状态下由元素单质形成了化合物)。

18.84 下面哪个反应的焓变分别与(a) $\Delta H_f^\ominus(CO_2)$,(b)$\Delta H_{燃烧}(C)$,(c) $\Delta H_{燃烧}(CO)$,(d) $\Delta H_f^\ominus(CO)$对应?

(i)$C+O_2 \longrightarrow CO_2$ (ii) $C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$ (iii) $CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$

解答 (a) i(在 iii 中,CO_2 不是由元素单质形成的);(b) i(在 ii 中,C 没有充分与 O_2 反应);(c) iii;(d) ii。

18.85 在 298K 时,葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)的燃烧焓是-673kcal/mol,由此计算葡萄糖的标准生成焓,并描绘出这一过程焓的曲线图。

解答

$$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l)$$

$$\Delta H_{反应}=\Sigma\Delta H_f^\ominus(产物)-\Sigma\Delta H_f^\ominus(反应物)$$

$$\Delta H_{燃烧}=[6\Delta H_f^\ominus(CO_2)+6\Delta H_f^\ominus(H_2O)]-[\Delta H_f^\ominus(C_6H_{12}O_6)+6\Delta H_f^\ominus(O_2)]$$

$$-673\text{kcal}=6(-94.05)+6(-68.32)-\Delta H_f^\ominus(C_6H_{12}O_6)-6(0.0)$$

$$\Delta H_f^\ominus(C_6H_{12}O_6)=-301\text{kcal/mol}$$

图 18.1 的焓图示说明,由 6mol 碳、6mol 氢分子、9mol 氧分子转化为 6mol 二氧化碳和 6mol 水的焓变与首先"制备"1mol 葡萄糖,然后再与剩余的氧反应得到同样产物的焓变是一样的。

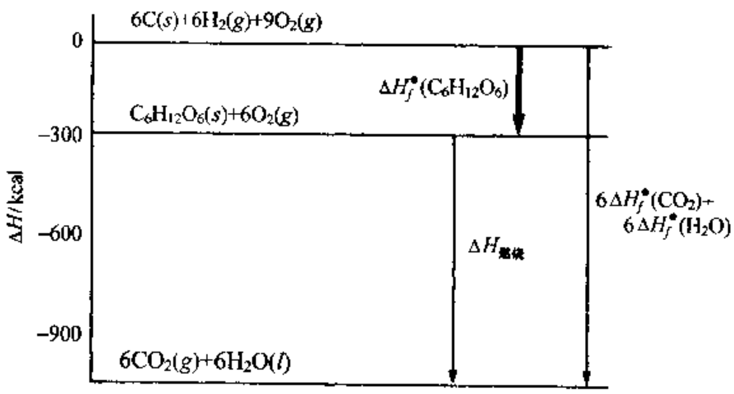


图 18.1

18.86 在图 18.1 中,为什么将 $6C(s)+6H_2(g)+9O_2(g)$这一状态的焓变标为 0kcal? 如果这一状态标为其他值,计算的焓变范围会有什么变化? 试解释之。

解答 标准状态下所有元素单质的 $\Delta H_f^\ominus$ 均定义为 0,即使元素单质的焓值被另外定义,反应焓变的值也不会改变。其他状态也只是因定义不同而不同,但 ΔH 是不变的。

18.87 计算 96.0g 三氧化硫与过量的氧化钡在 298K 下反应生成硫酸钡的焓变。

解答

$$SO_3+BaO \longrightarrow BaSO_4$$

$$\Delta H=\Delta H_f^\ominus(BaSO_4)-\Delta H_f^\ominus(BaO)-\Delta H_f^\ominus(SO_3)$$

$$=[(-350.2)-(-133.5)-(-94.45)]\text{kcal/mol}$$

$$=-122.25\text{kcal/mol}$$

$$(96.0\text{g})\left(\frac{1\text{mol}SO_3}{80.0\text{g}}\right)\left(\frac{-122.25\text{kcal}}{\text{mol}}\right)=-146.7\text{kcal}$$

18.88 计算铁(Ⅲ)氧化物在 25℃被铝还原这一反应的 $\Delta H^\ominus$。

解答 我们先确定反应的平衡方程,然后在每一分子式下面写上其生成焓(来自表 18.2)乘以其相应平衡方程中的摩尔分数。记住:标准状态下元素单质的 $\Delta H_f^\ominus$ 定义为 0。

$$\begin{array}{lccccccc} & 2Al & + & Fe_2O_3 & \longrightarrow & 2Fe & + & Al_2O_3 \\ n(\Delta H_f^\ominus) & 2(0) & & 1(-196.5) & & 2(0) & & 1(-399.1) \end{array}$$

反应的 $\Delta H^\ominus$ 为

$$\Delta H^\ominus = (\text{产物 } n\Delta H_f^\ominus \text{ 总和}) - (\text{反应物 } n\Delta H_f^\ominus \text{ 总和}) = -399.1-(-196.5) = -202.6\text{kcal}$$

这就是还原 1mol Fe_2O_3 的 $\Delta H^\ominus$。按 SI 单位，$\Delta H^\ominus = -848$kJ。

18.89 测定 N(g)(不是标准状态下氮)的 $\Delta H_f^\ominus$ 等于 472.7kJ/mol，O(g)的 $\Delta H_f^\ominus$ 等于 249.2kJ/mol，假如在空气中能发生如下反应：

$$N(g) + O(g) \longrightarrow NO(g)$$

则它的 $\Delta H^\ominus$ 用 kJ 和 kcal 表示分别是多少？

解答

$$\begin{array}{lccccc} & N(g) & + & O(g) & \longrightarrow & NO(g) \\ \Delta H_f^\ominus/\text{kJ} & 472.7 & & 249.2 & & 89.7 \end{array}$$

这里 NO(g)的 $\Delta H_f^\ominus$ 已从表 18.2 中计算出，那么

$$\Delta H^\ominus = 89.7-(472.7+249.2) = -632.2\text{kJ} = \frac{-632.2\text{kJ}}{4.184\text{kJ/kcal}} = -151.1\text{kcal}$$

18.90 在 25℃时用 10.0kcal 的热量对过量的 HgO 进行加热处理，计算从 HgO 中释放出汞的质量。

解答

$$HgO \longrightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta H = -\Delta H_f^\ominus(HgO) = 21.7\text{kcal/mol HgO}\quad(\text{查自表 18.2})$$

$$(10.0\text{kcal})\left(\frac{1\text{mol Hg}}{21.7\text{kcal}}\right)\left(\frac{200.59\text{g}}{\text{mol Hg}}\right) = 92.4\text{g Hg}$$

18.91 金属铝是将氧化物还原成单质的一种有效试剂，比如铝热剂反应为

$$Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$$

当下面的 1.00mol 氧化物在 298K 分别被铝还原时，计算它们的标准生成焓：

(a) Fe_2O_3；(b) SiO_2；(c) CuO；(d) CaO

解答 (a) $\Delta H = \Delta H_f^\ominus(Al_2O_3) - \Delta H_f^\ominus(Fe_2O_3) = [(-399.1)-(-196.5)]\text{kcal} = -202.6\text{kcal}$

(b) $4Al + 3SiO_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 3Si \quad \Delta H = 2\Delta H_f^\ominus(Al_2O_3) - 3\Delta H_f^\ominus(SiO_2)$

$$(2\text{mol})(-399.1\text{kcal/mol}) - (3\text{mol})(-209.9\text{kcal/mol}) = -168.5\text{kcal}$$

(c) $3CuO + 2Al \longrightarrow 3Cu + Al_2O_3$

$$\Delta H = \Delta H_f^\ominus(Al_2O_3) - 3\Delta H_f^\ominus(CuO) = (-399.1\text{kcal}) - (3\text{mol})(-37.6\text{kcal/mol}) = -286.3\text{kcal}$$

(d) 56.6kcal

18.92 计算 1.00gal 辛烷 C_8H_{18} 在 25℃时与氧气反应生成一氧化碳和水放出的热量(辛烷的密度是 0.7025g/mL；1.00gal=3.785L)，$\Delta H_{燃烧}(C_8H_{18}) = -1302.7$kcal。

解答 $(3785\text{mL})\left(\frac{0.7025\text{g}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{1\text{ mol}}{114.2\text{g}}\right) = 23.28\text{mol}C_8H_{18}\quad C_8H_{18} + \frac{17}{2}O_2 \longrightarrow 8CO + 9H_2O$

每摩尔 C_8H_{18}

$\Delta H_f^\ominus(C_8H_{18})$ 必须由 $\Delta H_{燃烧}$ 确定：$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O$

$$\Delta H_{燃烧} = -1302.7\text{kcal} = 8\Delta H_f^\ominus(CO_2) + 9\Delta H_f^\ominus(H_2O) - \Delta H_f^\ominus(C_8H_{18})$$

$$\Delta H_f^\ominus(C_8H_{18}) = +1302.7 + 8(-94.05) + 9(-68.32) = -64.6\text{kcal}$$

$$\Delta H = 8\Delta H_f^\ominus(CO) + 9\Delta H_f^\ominus(H_2O) - \Delta H_f^\ominus(C_8H_{18}) = [8(-26.41)+9(-57.79)-(-64.6)]\text{kcal}$$
$$= -666.8\text{kcal}\quad(\text{每摩尔 } C_8H_{18})$$

$$\Delta H = (-666.8\text{kcal/mol})(23.28\text{mol}) = -15520\text{kcal}$$

18.93 计算 $CaCO_3$ 分解为 CaO 和 CO_2 时的焓变。

解答

$$\begin{array}{lccccc} & CaCO_3(s) & \longrightarrow & CaO(s) & + & CO_2(g) \\ \Delta H_f^\ominus & -288.5 & & -151.9 & & -94.0 \end{array}$$

$$\Delta H^\ominus = (-151.9-94.0) - (-288.5) = 42.6\text{kcal}$$

这就是分解 1mol$CaCO_3$ 的焓变，正值表明是吸热反应。

18.94 在 25℃时乙炔(C_2H_2)蒸气燃烧释放热量是 310.5kcal/mol，计算乙炔蒸气的生成焓。

解答 有机物完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O。

$$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l)\quad \Delta H^\ominus=-310.5\text{kcal}$$

$n(\Delta H_f^\ominus)$ x 0 2(−94.0) −68.3

则 $-310.5=[2(-94.0)-(-68.3)]-x$

得 $x=\Delta H_f^\ominus(C_2H_2)=+54.2\text{kcal/mol}$

18.95 由 $CaO(s)$ 和 $C(s)$ 反应生成 1.000kg CaC_2 需要多少热量?

解答

$$CaO(s)+3C(s)\longrightarrow CaC_2(s)+CO(g)$$

$\Delta H_f^\ominus$ −151.9 0 −14.2 −26.4

$$\Delta H^\ominus=-(14.2+26.4)-(-151.9)=+111.3\text{kcal}$$

这即是制备 1.000mol CaC_2 所需要的热量。则 1.000kg CaC_2 需要的热量为

$$\left(\frac{1000\text{g } CaC_2}{64.10\text{g } CaC_2/\text{mol}}\right)(111.3\text{kcal/mol})=1736\text{kcal}$$

18.96 在 25℃时固态碘的升华焓是多少?

解答 升华焓即是 $I_2(g)$ 的生成焓

$$\Delta H_{升华}=14.92\text{kcal/mol}=62.4\text{kJ/mol}$$

18.97 $H(g)$ 的标准生成焓是 218.0kJ/mol,计算以 kJ 为单位表示的如下反应的 $\Delta H^\ominus$:

$$H(g)+Br(g)\longrightarrow HBr(g)$$

解答 $\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(HBr)-\Delta H_f^\ominus(H)-\Delta H_f^\ominus(Br)=[(-36.38)-(218.0)-(111.84)]\text{kJ}$
$=-366.2\text{kJ}$

18.98 同 18.97,计算 $H(g)+Br_2(l)\longrightarrow HBr(g)+Br(g)$ 的 $\Delta H^\ominus$。

解答 $\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(HBr)+\Delta H_f^\ominus(Br)-\Delta H_f^\ominus(H)-\Delta H_f^\ominus(Br_2)$
$=[(-36.38)+(111.84)-(218.0)-0]\text{kJ}=-142.5\text{kJ}$

18.99 已知

$$N_2(g)+3H_2(g)\longrightarrow 2NH_3(g)\quad \Delta H^\ominus=-22.0\text{kcal}$$

求气态 NH_3 的标准生成焓是多少?

解答

$$\frac{-22.0\text{kcal}}{2\text{mol}}=-11.0\text{kcal/mol}$$

18.100 计算 1.000mol 固体 $KClO_3$ 分解为固体 KCl 和气体 O_2 的 $\Delta H^\ominus$。

解答 $KClO_3\longrightarrow KCl+\frac{3}{2}O_2\quad \Delta H^\ominus=[(-436.7)-(-391.2)]\text{kJ}=-45.5\text{kJ}$

18.101 根据以下方程式,求 1.00kg 生石灰(CaO)溶于水释放出多少热量?

$$CaO(s)+H_2O(l)\longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

解答

$$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(Ca(OH)_2)-\Delta H_f^\ominus(CaO)-\Delta H_f^\ominus(H_2O)$$
$$=[(-986.2)-(-634.3)-(-285.83)]\text{kJ/mol}=-66.1\text{kJ/mol}$$
$$(1000\text{g CaO})\left(\frac{1\text{mol CaO}}{56.0\text{g CaO}}\right)\left(\frac{-66.1\text{kJ}}{\text{mol CaO}}\right)=-1180\text{kJ}$$

18.102 1.00mol CH_4 气完全燃烧生成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 释放热量为 890kJ,计算 1.00mol 气态 CH_4 的生成焓。

解答

$$CH_4+2O_2\longrightarrow CO_2+2H_2O$$
$$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(CO_2)+2\Delta H_f^\ominus(H_2O)-\Delta H_f^\ominus(CH_4)$$
$$\Delta H_f^\ominus(CH_4)=[(-393.51)+2(-285.83)-(-890)]\text{kJ}=-75\text{kJ}$$

18.103 1.00g 淀粉 $(C_6H_{10}O_5)_x$ 燃烧生成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$,释放热量为 4.18kcal。计算 1.00g 淀粉的标准生成焓。

解答

$$xO_2+(C_6H_{10}O_5)_x\longrightarrow 6xCO_2+5xH_2O$$

用实验式 $C_6H_{10}O_5$ 可以解决此问题。

$\Delta H_f^\ominus(淀粉)=6x\Delta H_f^\ominus(CO_2)+5x\Delta H_f^\ominus(H_2O)-\Delta H^\ominus$

$$=6x\left(\frac{-94.05\text{kcal}}{\text{mol}}\right)+5x\left(\frac{-68.32\text{kcal}}{\text{mol}}\right)-\left(\frac{-4.18\text{kcal}}{\text{g}}\right)\left(\frac{162x\text{g}}{\text{mol}}\right)=-229x\ \text{kcal}$$

每克淀粉：

$$\frac{-229x\ \text{kcal}}{\text{mol}}\left(\frac{1\text{mol}}{162x\ \text{g}}\right)=-1.41\text{kcal/g}$$

18.104 计算 1.000mol 碳与过量的二氧化碳在 25℃时反应生成一氧化碳的 $\Delta H^{\ominus}$。

解 $$C+CO_2 \longrightarrow 2CO$$

因为元素单质的生成焓为 0，则

$$\Delta H=2\Delta H_f^{\ominus}(CO)-\Delta H_f^{\ominus}(CO_2)=[2(-26.41)-(-94.05)]\text{kcal}=+41.23\text{kcal}$$

18.105 已知 1.000mol C_2H_6 燃烧生成 $CO_2(g)$和 $H_2O(l)$释放热量为 368.4kcal，1.000mol C_2H_4 燃烧生成 $CO_2(g)$和 $H_2O(l)$释放热量为 337.2kcal。计算下列反应的 ΔH：

$$C_2H_4+H_2(g)\longrightarrow C_2H_6$$

解 (1) $C_2H_6+\frac{7}{2}O_2\longrightarrow 2CO_2+3H_2O$　　$\Delta H=-368.4\text{kcal}$

(2) $C_2H_4+3O_2\longrightarrow 2CO_2+2H_2O$　　$\Delta H=-337.2\text{kcal}$

(3) $H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O$　　$\Delta H=-68.32\text{kcal}$

(2)−(1)+(3) $C_2H_4+H_2\longrightarrow C_2H_6$　　$\Delta H=-37.1\text{kcal}$

18.106 氢气裂解为氢原子的热化学方程式可以写成如下形式：

$$H_2\longrightarrow 2H \qquad \Delta H=436\text{kJ}$$

氢原子燃烧生成水蒸气释放的能量与相等质量的氢分子燃烧生成水蒸气释放的能量之比是多少？

解 (1) $H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O(g)$　　$\Delta H=-241.81\text{kJ}$

(2) $H_2\longrightarrow 2H$　　$\Delta H=436\text{kJ}$

(1)−(2) $2H+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O(g)$　　$\Delta H=-678\text{kJ}$

H 原子到 H_2 分子的燃烧，最后的反应与第一个反应之比是

$$\frac{-678\text{kJ}}{-241.81\text{kJ}}=2.80$$

18.107 水煤气的工业化生产中利用了反应 $C+H_2O(g)\longrightarrow H_2+CO$。该吸热反应所需能量可以通过加入定量的空气使一些碳燃烧生成二氧化碳。问必需把多少碳燃烧成二氧化碳以供应 100g 碳转化成水煤气反应所需热量？忽略损失到环境中的热量。

解 $$C+H_2O(g)\longrightarrow H_2+CO$$

$$\Delta H=\Delta H_f^{\ominus}(CO)-\Delta H_f^{\ominus}(H_2O)=[(-110.53)-(-241.81)]\text{kJ/mol}=131.28\text{kJ/mol}$$

$$(100\text{gC})\left(\frac{1\text{molC}}{12.0\text{gC}}\right)\left(\frac{131.28\text{kJ}}{\text{mol}}\right)=1094\text{kJ}$$

则为提供所需能量燃烧的碳为

$$(1094\text{kJ})\left(\frac{1\text{molC}}{393.51\text{kJ}}\right)\left(\frac{12.0\text{gC}}{\text{molC}}\right)=33.4\text{g C}$$

18.108 可逆反应：

$$Na_2SO_4\cdot 10H_2O\longrightarrow Na_2SO_4+10H_2O \qquad \Delta H=+18.8\text{kcal}$$

在 32.4℃以上完全向右进行，在低于该温度时则向左进行。该系统曾在太阳能房屋中应用过，它可以利用白天吸收的太阳辐射在晚上给房间供暖。若每天晚上有 100 磅 $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$ 脱水反应向相反方向进行，则可以节约多少立方英尺的燃气？假设燃气的燃烧值为 2000 Btu[1]/ft^3。

解 $$(100\ \text{lb}\ Na_2SO_4\cdot 10H_2O)\left(\frac{1.00\text{kg}}{2.20\text{lb}}\right)\left(\frac{10^3\text{g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1\text{mol}}{322\text{g}}\right)\left(\frac{18.8\text{kcal}}{\text{mol}}\right)=2650\text{kcal}$$

1) "Btu" 为英制热量单位，非法定。$1\text{Btu}=1.055\times10^3\text{J}$。 —译者注

$$(2650\text{kcal})\left(\frac{1\text{Btu}}{0.252\text{kcal}}\right)\left(\frac{1\text{ft}^3}{2000\text{Btu}}\right)=5.3\text{ft}^3$$

18.109 利用表 18.1 和表 18.2 中的数据，计算碳和氧在 400℃下反应生成二氧化碳的反应焓变。

解 673K 时的反应焓可由相应的 298K 时的焓变和每一个反应物和产物的热容得到，所有焓变在图 18.2 中得到。

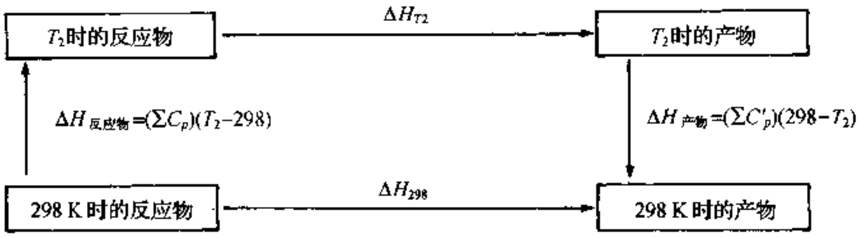


图 18.2

$\Delta H_{673}=\Delta H_{298}-\Delta H_{产物}-\Delta H_{反应物}$ $\quad\Delta H_{298}=-94.05\text{kcal}$

$\Delta H_{产物}=C_p(CO_2)(298-673)=(8.96\text{cal/mol}\cdot\text{K})(-375\text{K})(1.00\text{mol})=-3360\text{cal}$
$=-3.36\text{kcal}$

$\Delta H_{反应物}=[C_p(O_2)+C_p(C)](673-298)=[(7.05+2.04)\text{cal/mol}\cdot\text{K}](375\text{K})(1.00\text{mol})$
$=+3410\text{cal}=+3.41\text{kcal}$

$$\Delta H_{673}=(-94.05+3.36-3.41)\text{kcal}=-94.10\text{kcal}$$

18.110 衡量火箭燃烧反应可行性的一个重要标准是反应物的燃烧值，计算下列反应所对应的燃烧值。假设所有反应物都是理想配比。

(a) $N_2H_4(l)+2H_2O_2(l)\longrightarrow N_2(g)+4H_2O(g)$

(b) $2LiBH_4(s)+KClO_4(s)\longrightarrow Li_2O(s)+B_2O_3(s)+KCl(s)+4H_2(g)$

(c) $6LiAlH_4(s)+2C(NO_2)_4(l)\longrightarrow 3Al_2O_3(s)+3Li_2O(s)+2CO_2(g)+4N_2(g)+12H_2(g)$

(d) $4HNO_3(l)+5N_2H_4(l)\longrightarrow 7N_2(g)+12H_2O(g)$

(e) $7N_2O_4(l)+C_9H_{20}(l)\longrightarrow 9CO_2(g)+10H_2O(g)+7N_2(g)$

(f) $4ClF_3(l)+(CH_3)_2N_2H_2(l)\longrightarrow 2CF_4(g)+N_2(g)+4HCl(g)+4HF(g)$

解 (a) $\Delta H^\ominus=4\Delta H_f^\ominus(H_2O)-\Delta H_f^\ominus(N_2H_4)-2\Delta H_f^\ominus(H_2O_2)$
$=[4(-241.81)-(50.63)-2(-187.8)]\text{kJ}$
$=-642.27\text{kJ}$

$(1\text{mol } N_2H_4)\left(\frac{32.0\text{g}}{\text{mol}}\right)+(2\text{mol } H_2O_2)\left(\frac{34.0\text{g}}{\text{mol}}\right)=100.0\text{g}(总)\qquad\frac{-642.27\text{kJ}}{100.0\text{g}}=-6.42\text{kJ/g}$

(b) $\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(Li_2O)+\Delta H_f^\ominus(B_2O_3)+\Delta H_f^\ominus(KCl)-2\Delta H_f^\ominus(LiBH_4)-\Delta H_f^\ominus(KClO_4)$
$=[(-598.7)+(-1272.8)+(-436.7)-2(-188)-(-430.1)]\text{kJ}=-1502\text{kJ}$

质量$=(2\text{mol } LiBH_4)\left(\frac{21.78\text{g}}{\text{mol}}\right)+(1\text{ mol } KClO_4)\left(\frac{138.6\text{g}}{\text{mol}}\right)=182.2\text{g}\qquad\frac{-1502\text{ kJ}}{182.2\text{g}}=-8.24\text{kJ/g}$

(c) $\Delta H^\ominus=3\Delta H_f^\ominus(Al_2O_3)+3\Delta H_f^\ominus(Li_2O)+2\Delta H_f^\ominus(CO_2)-6\Delta H_f^\ominus(LiAlH_4)-2\Delta H_f^\ominus(C(NO_2)_4)$
$=[3(-1675)+3(-598.7)+2(-393.51)-6(-100)-2(36.8)]\text{kJ}=-7082\text{kJ}$

质量$=(6\text{mol } LiAlH_4)\left(\frac{37.9\text{g}}{\text{mol}}\right)+(2\text{mol } C(NO_2)_4)\left(\frac{196\text{g}}{\text{mol}}\right)=619\text{g}\qquad\frac{-7082\text{kJ}}{619\text{g}}=-11.4\text{kJ/g}$

(d) $\Delta H^\ominus=12\Delta H_f^\ominus(H_2O)-4\Delta H_f^\ominus(HNO_3)-5\Delta H_f^\ominus(N_2H_4)$
$=[12(-241.81)-4(-174.10)-5(50.63)]\text{kJ}=-2458.5\text{kJ}$

质量$=(4\text{mol } HNO_3)\left(\frac{63.0\text{g}}{\text{mol}}\right)+(5\text{mol } N_2H_4)\left(\frac{32.0\text{g}}{\text{mol}}\right)=412\text{ g}\qquad\frac{-2458.5\text{kJ}}{412\text{g}}=-5.97\text{kJ/g}$

(e) $\Delta H^\ominus=9\Delta H_f^\ominus(CO_2)+10\Delta H_f^\ominus(H_2O)-7\Delta H_f^\ominus(N_2O_4)-\Delta H_f^\ominus(C_9H_{20})$
$=[9(-393.51)+10(-241.81)-7(-19.50)-(-275.5)]\text{kJ}=-5547.7\text{kJ}$

质量$=(7\text{mol } N_2O_4)\left(\frac{92.0\text{g}}{\text{mol}}\right)+(1\text{mol } C_9H_{20})\left(\frac{128\text{g}}{\text{mol}}\right)=772\text{ g}\qquad\frac{-5547.7\text{kJ}}{772\text{g}}=-7.19\text{kJ/g}$

(f)$\Delta H^{\ominus}$ $2\Delta H_f^{\ominus}(CF_4)+4\Delta H_f^{\ominus}(HCl)+4\Delta H_f^{\ominus}(HF)-4\Delta H_f^{\ominus}(ClF_3)-\Delta H_f^{\ominus}((CH_3)_2N_2H_2)$

$=[2(-925)+4(-92.31)+4(-271.1)-4(-190)-(55.6)]kJ=-2600kJ$

质量$=(4mol\ ClF_3)\left(\frac{92.5g}{mol}\right)+(1mol\ (CH_3)_2N_2H_2)\left(\frac{60.0g}{mol}\right)=430\ g$ $\frac{-2600kJ}{430g}=-6.05kJ/g$

18.111 计算 100.0 g CO 在 125℃燃烧时的焓变。

解析

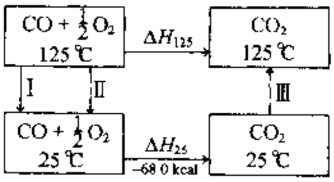


图 18.3

$$\Delta H_{125}=\Delta H_{Ⅰ}+\Delta H_{Ⅱ}+\Delta H_{25}+\Delta H_{Ⅲ}$$

可知对于每摩尔 CO：

$\Delta H_{Ⅰ}=(6.97cal/mol\cdot K)(-100K)=-697cal$

$\Delta H_{Ⅱ}=(0.5mol)(7.05cal/mol\cdot K)(-100K)=-352cal$

$\Delta H_{Ⅲ}=(8.96cal/mol\cdot K)(+100K)=+896cal$

$\Delta H_{25}=-68.0kcal=-68\ 000cal$ $\Delta H_{125}=-68\ 153cal=-68.2kcal$

$$(100g\ CO)\left(\frac{1\ mol}{28.0g}\right)\left(\frac{-68.2kcal}{mol\ CO}\right)=-244kcal$$

18.112 工业上用溶解法制备 Na_2CO_3 的过程包含以下反应：

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2$$
$$2CO_2+2NaCl+2H_2O+2NH_3 \longrightarrow 2NaHCO_3+2NH_4Cl$$
$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\triangle} Na_2CO_3+CO_2+H_2O$$
$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$
$$Ca(OH)_2+2NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2+2NH_3+2H_2O$$

(a) 计算每步反应的 ΔH；(b) 确定整个过程的 ΔH；(c) 写出总的反应方程；(d) 计算总反应方程的焓变，并与(b)的结果相比较。

解析 (a)各个反应的 ΔH 均等于产物的 $\Delta H_f^{\ominus}$ 减去反应物的 $\Delta H_f^{\ominus}$(kcal)：

$\Delta H_1^{\ominus}=(-94.05)+(-151.9)-(-288.5)=+42.55$

$\Delta H_2^{\ominus}=2(-169.8)+2(-75.38)-2(-94.05)-2(-98.23)-2(-68.32)-2(-11.04)$
$=52.92$

$\Delta H_3^{\ominus}=(-94.05)+(-68.32)+(-341.8)-2(-169.8)=-164.57$

$\Delta H_4^{\ominus}=(-235.80)-(-151.9)-(-68.32)=-15.58$

$\Delta H_5^{\ominus}=(-190.0)+2(-11.04)+2(-68.32)-(-235.80)-2(-75.38)=+37.84$

(b)$\Delta H_{总}^{\ominus}=\Delta H_1^{\ominus}+\Delta H_2^{\ominus}+\Delta H_3^{\ominus}+\Delta H_4^{\ominus}+\Delta H_5^{\ominus}=42.55+52.92-164.57-15.58+37.84$
$=-46.84kcal$

(c)$2NaCl+CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2+Na_2CO_3$

(d)$\Delta H^{\ominus}=\Delta H_f^{\ominus}(CaCl_2)+\Delta H_f^{\ominus}(Na_2CO_3)-2\Delta H_f^{\ominus}(NaCl)-\Delta H_f^{\ominus}(CaCO_3)$
$=(-190.0)+(-341.8)-2(-98.23)-(-288.5)=-46.84kcal$

结果与(b)中的一样。

18.113 工业上用接触法生产硫酸涉及下列反应：

$$S_8+8O_2 \longrightarrow 8SO_2$$
$$2SO_2+O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$
$$SO_3+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

(a) 计算每一步的 ΔH；(b) 在哪一步中放热会是一个重要问题？(c) 确定整个反

应中生成1mol硫酸的ΔH。

解答 (a)$\Delta H_1=8\Delta H_f^\ominus(SO_2)=(8mol)(-70.96kcal/mol)=-567.68kcal$

$\Delta H_2=2\Delta H_f^\ominus(SO_3)-2\Delta H_f^\ominus(SO_2)=(2mol)(-94.45kcal/mol)-(2mol)(-70.96kcal/mol)$
$=-46.98kcal$

$\Delta H_3=\Delta H_f^\ominus(H_2SO_4)-\Delta H_f^\ominus(SO_3)-\Delta H_f^\ominus(H_2O)=[(-193.91)-(-94.45)-(-68.32)]kcal$
$=-31.14kcal$

(b) 步骤3,因为在液体存在下有大量的热释放。

(c)$\Delta H_{总}=\frac{1}{8}\Delta H_1+\frac{1}{2}\Delta H_2+\Delta H_3=[(-70.96)+(-23.49)+(-31.14)]kcal=-125.59kcal$

等价于$\Delta H_f^\ominus(H_2SO_4)-\Delta H_f^\ominus(H_2O)=[(-193.91)-(-68.32)]kcal=-125.59kcal$

18.114 一个大气压下，25℃时每克水的气化热是多少?

解答 写出此过程的热化学方程:

$$H_2O(l)\longrightarrow H_2O(g)$$

$\Delta H^\ominus$可以从产物的$\Delta H_f^\ominus$减去反应物的$\Delta H_f^\ominus$计算出,如表18.2中所列。

$$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(产物)-\Delta H_f^\ominus(反应物)=-57.80-(-68.32)=10.52kcal$$

则每克水的蒸发焓是

$$\frac{10.52\times10^3 cal/mol}{18.02g/mol}=584cal/g$$

注意25℃的蒸发热大于100℃的值(540cal/g)。

18.115 计算25℃时50.0g CO与氧反应生成CO_2的焓变。

解答

$$CO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO_2$$

$$\Delta H=\Delta H_f^\ominus(CO_2)-\Delta H_f(CO)=[-94.05-(-26.41)]kcal/mol=-67.64kcal/mol$$

$$(50.0g\ CO)\left(\frac{1mol\ CO}{28.0g\ CO}\right)\left(\frac{-67.64kcal}{mol}\right)=-121kcal$$

也可以使用$\Delta H_{燃烧}$来计算。

18.116 计算1.00 mol二氧化碳与1.00 mol碳在600℃下反应生成一氧化碳的焓变。

解答 从图18.4中可知:

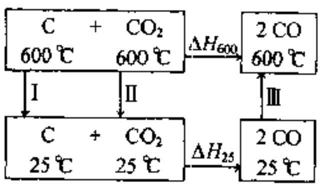


图 18.4

$$\Delta H_{600}=\Delta H_{I}+\Delta H_{II}+\Delta H_{25}+\Delta H_{III}$$

$$\Delta H_{25}=2\Delta H_f^\ominus(CO)-\Delta H_f^\ominus(CO_2)=[2(-26.41)-(-94.05)]kcal=+41.23kcal$$

$$\Delta H_{I}+\Delta H_{II}=(1.00mol)[(2.04+8.96)cal/mol\cdot℃](-575℃)=-6325cal=-6.325kcal$$

$$\Delta H_{III}=(2.00mol)(6.97cal/mol\cdot℃)(+575℃)=8016cal=8.016kcal$$

$$\Delta H_{600}=[(-6.325)+(41.23)+(8.016)]kcal=+42.92kcal$$

18.117 在25℃时0.100 mol C_8H_{18}恒压下在1.25 mol、25℃的氧气中完全燃烧生成300℃ CO_2和$H_2O(g)$时所放出的热量是多少?

解答 $\Delta H=0.100\Delta H_{燃烧}=(0.100mol)(-1302.7kcal/mol)=-130.27kcal$

130.27kcal的能量可用于:(1)升高产物CO_2和H_2O的温度;(2)释放到环境中。加热产物需要的热量计算如下:

$$C_8H_{18}+\frac{25}{2}O_2\longrightarrow 8CO_2+9H_2O$$

由0.100mol C_8H_{18},可生成0.800mol CO_2和0.900mol H_2O。

$$CO_2(25℃)\xrightarrow{1}CO_2(300℃)$$

$$H_2O(l)(25℃)\xrightarrow{2}H_2O(l)(100℃)\xrightarrow{3}H_2O(g)(100℃)\xrightarrow{4}H_2O(g)(300℃)$$

$$\Delta H_1=(0.800\text{mol})(8.96\text{cal/mol}\cdot℃)(275℃)=1971\text{cal}$$

$$\Delta H_2=(0.900\text{mol})(18.0\text{cal/mol}\cdot℃)(75℃)=1215\text{cal}$$

$$\Delta H_3=(0.900\text{mol})(9720\text{cal/mol})=8748\text{cal}$$

$$\Delta H_4=(0.900\text{mol})(5.92\text{cal/mol}\cdot℃)(200℃)=1066\text{cal}$$

$$\Delta H_{总}=13\,000\text{cal}=13.00\text{kcal}$$

故释放到环境的能量$=[(130.27)-(13.00)]$kcal

$=-117.27$kcal

18.118 25℃时 0.100 mmol H_2和 0.0500 mmol O_2混合密封后用电火花点火，计算最终得到的水蒸气温度。忽略电火花的能量和环境中的热损失。注意：恒体积下摩尔热容(C_v)可由 $C_v=C_p-R$ 求出。

解答 $\Delta H=(0.100\text{mol } H_2O)(-57.79\text{kcal/mol})=-5.779\text{kcal}$

在密闭系统中，释放的热等于$-\Delta E$($\Delta H=q$ 仅适用于恒压系统)。

$$\Delta E=\Delta H-\Delta(PV)=\Delta H-(\Delta n)RT$$

在此 Δn 是指气体物质的量的变化：

$$\Delta n=0.100-0.100-0.050=-0.050\text{mol}$$

$$\Delta E=-5779\text{cal}-(-0.050\text{mol})(1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})$$

$$q=\Delta E=-5749\text{cal}$$

化学反应释放的热(−5749cal)被形成的水吸收(+5749cal)。

$$q=nC\Delta t \qquad C_v=C_p-1.987=5.92-1.987=3.93\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta t=\frac{q}{nC}=\frac{+5749\text{cal}}{(0.100\text{mol})(3.93\text{cal/mol}\cdot\text{K})}=14\,600\text{K}$$

$$t_{终}=14\,600℃\text{(保留 3 个有效数字)}$$

18.119 12.0g 的碳与有限量的氧反应，产生 57.5kcal 的热，计算生成 CO 和 CO_2 的物质的量。

$$C+O_2\longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H_f=-94.05\text{kcal}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO \qquad \Delta H_f=-26.41\text{kcal}$$

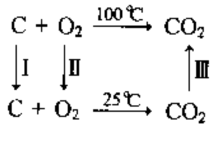
解答 假定 $x=CO_2$ 的物质的量，那么 $1-x$ 为 CO 的物质的量。有

$$x(-94.05)+(1-x)(-26.41)=-57.5$$

$$x=0.460\text{mol } CO_2 \qquad 1-x=0.540\text{mol CO}$$

18.120 计算 100℃时 3.000g 焦炭的燃烧焓。

解答



每摩尔 C 为

$$\Delta H_{\text{I}}+\Delta H_{\text{II}}+\Delta H_{\text{III}}=(1.00\text{mol})[(2.04+7.05-8.96)\text{cal/mol}\cdot℃](-75℃)=-10\text{cal}$$

$$\Delta H_{100}=\Delta H_{25}+\Delta H_{\text{I}}+\Delta H_{\text{II}}+\Delta H_{\text{III}}=[(-94.05)-(0.010)]\text{kcal}=-94.06\text{kcal}$$

则 3.000g 焦炭的燃烧焓为

$$(3.000\text{g})\left(\frac{1\text{mol C}}{12.01\text{g}}\right)\left(\frac{-94.06\text{kcal}}{\text{mol}}\right)=-23.50\text{kcal}$$

18.121 在某些地方碳是便宜的，可用碳与水蒸气反应制备家庭用煤气：

$$C(s)+H_2O(g)\longrightarrow H_2(g)+CO(g)\ (600℃)$$

假定焦炭含碳 100%，计算 298K 下燃烧 1.00kg 的焦炭能获得的最大热量，并与

298K 下燃烧 1.00kg 焦炭与水蒸气反应所产生的水煤气所获得的最大能量比较。

解 焦炭：

$$(1000\text{g})\left(\frac{1\text{mol C}}{12.0\text{g}}\right)\left(\frac{-94.05\text{kcal}}{\text{mol C}}\right)=-7840\text{kcal}$$

$$(1000\text{g})\left(\frac{1\text{mol C}}{12.0\text{g}}\right)\left(\frac{1\text{mol CO}+1\text{mol H}_2}{\text{mol C}}\right)=83.3\text{mol CO}+83.3\text{mol H}_2$$

水煤气：

$$(83.3\text{mol})\left(\frac{-68.32\text{kcal}}{\text{mol H}_2}+\frac{-68.0\text{kcal}}{\text{mol CO}}\right)=-11\ 360\text{kcal}$$

从水煤气中可获得更多的能量，但是因为在制备水煤气时能量首先被 $C+H_2O$ 吸收。

18.122 从甲烷、乙烷和丙烷各自的 $\Delta H_{燃烧}$ 值：-210.8，-368.4 和 -526.3kcal/mol，来估计碳水化合物中每增加一个 CH_2 基团时 $\Delta H_{燃烧}$ 的增长值。在此基础上，预测辛烷的 $\Delta H_{燃烧}$，并与通常所认可的值 -1302.7kcal 比较。

解 CH_4 和 C_2H_6 的 $\Delta H_{燃烧}$ 的差值为 157.6kcal；C_2H_6 和 C_3H_8 间的差值是 157.9kcal。假定平均值 157.75kcal 是一个 CH_2 基团所增加的 $\Delta H_{燃烧}$ 值，那么所求的 $\Delta H_{燃烧}$ 可计算如下：

$$\Delta H_{燃烧}(C_8H_{18})=\Delta H_{燃烧}(C_3H_8)+5(-157.75\text{kcal})=-1310\text{kcal}$$

估计值接近于表中所列值 -1302.7kcal。

18.123 25℃和恒压下，12.0g 碳与氧气反应生成 CO 和 CO_2 释放 75.0kcal 的热量，碳无剩余，计算参与反应的氧气质量。

解

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H=-94.05\text{kcal/mol}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO \qquad \Delta H=-26.41\text{kcal/mol}$$

既然有 1.00mol 的碳存在，那么就共有 1.00mol 的 CO 和 CO_2 生成。设 n=生成的 CO_2 的物质的量，那么 $1.00-n$=生成的 CO 的物质的量。

$$n(-94.05\text{kcal/mol})+(1.00-n)(-26.41\text{kcal/mol})=-75.0\text{kcal}$$

$$-67.64n=-48.59 \quad n=0.718\text{mol } CO_2 \qquad 1.00-n=0.282\text{mol CO}$$

生成 CO_2 消耗的 0.718mol O_2 加上生成 CO 消耗的(0.282/2)mol 的 O_2，总共有 0.859mol O_2。

$$(0.859\text{ mol }O_2)\left(\frac{32.0\text{g}}{\text{mol}}\right)=27.5\text{g }O_2$$

18.124 用表 18.2 的数据和所给出的 $\Delta H_{燃烧}$ 值，计算下列每一种物质的生成焓：(a) 丙烷，$\Delta H_{燃烧}=-526.3$kcal/mol；(b)二硫化碳，$\Delta H_{燃烧}=-246.6$kcal/mol；(c)萘，$\Delta H_{燃烧}=-1232.5$kcal/mol。

解 (a)

$$C_3H_8+5O_2 \longrightarrow 3CO_2+4H_2O$$

对于每摩尔的 C_3H_8：

$$\Delta H_{燃烧}=3\Delta H_f^\ominus(CO_2)+4\Delta H_f^\ominus(H_2O)-\Delta H_f^\ominus(C_3H_8)$$

$$\Delta H_f=3(-94.05)+4(-68.32)-(-526.3)=-29.1\text{kcal}$$

所以

$$\Delta H_f^\ominus=-29.1\text{kcal/mol}$$

(b) +81.6kcal/mol (c) +18.7kcal/mol

18.125 在 25℃和 740torr 下，1.00L 甲烷和氧气的混合物恒压下在量热器中反应，整个量热器及其内容物的热容是 1260cal/K。甲烷完全燃烧生成二氧化碳和水使量热器中温度增长 0.667K，求原始混合气体中 CH_4 的摩尔分数。

解 生成热为

$$(0.667\text{K})(1260\text{cal/K})=840\text{cal}$$

$$CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O \qquad \Delta H=-210.8\text{kcal}$$

$$(840\text{cal})\left(\frac{1\text{mol CH}_4}{210\ 800\text{cal}}\right)=3.98\times10^{-3}\text{mol CH}_4$$

$$n_{总}=\frac{PV}{RT}=\frac{\left(\frac{740}{760}\text{atm}\right)(1.00\text{L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})}=0.0398\text{mol}$$

$$CH_4\text{ 的摩尔分数}=\frac{3.98\times10^{-3}\text{mol CH}_4}{0.0398\text{mol total}}\times100\%=10.0\%$$

（在此问题中假设 CH_4 完全燃烧；如果氧气供应不足，那么就会产生 CO，也可能会产生 840cal 的热量。）

18.126 列出计算 1.00mol 熔融 NaCl 在其熔点分解成其单质需要的（电）能量所必须的数据类型[例如：298K 下的 $\Delta H_f^\ominus$(NaCl)]。

解 图 18.5 给出下列需要的数据：$\Delta H_f^\ominus$(NaCl)，ΔH_{fus}(NaCl)，mp(NaCl)，C_p(NaCl)，ΔH_{fus}(Na)，mp(Na)，C_p(Na(l))，C_p(Na(s))，C_p(Cl_2)。

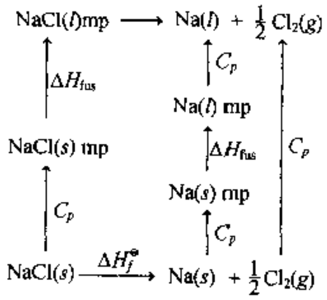


图 18.5

18.127 25℃恒压下 0.100mol C_8H_{18}在有限的氧气中完全燃烧，生成 300℃下的 H_2O、CO 和 CO_2。该过程中向环境释放了 90.20kcal 的热量，计算此过程所做的功及生成的 CO 和 CO_2 的物质的量。

解

$$C_8H_{18}+\frac{25}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H_{燃烧}} 8CO_2+9H_2O(l)$$

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\ominus(C_8H_{18}) &= 8\Delta H_f^\ominus(CO_2)+9\Delta H_f^\ominus(H_2O(l))-\Delta H_{燃烧}\\ &=[8(-94.05)+9(-68.32)-(-1302.7)]\text{kcal}\\ &=-64.6\text{kcal}\end{aligned}$$

所考虑的反应有

$$C_8H_{18}+\frac{25}{2}O_2 \xrightarrow{1} 8CO_2+9H_2O(g) \qquad C_8H_{18}+\frac{17}{2}O_2 \xrightarrow{2} 8CO+9H_2O(g)$$

$$\Delta H_1=[8(-94.05)+9(-57.79)-(-64.6)]\text{kcal}=-1207.9\text{kcal/mol } C_8H_{18}$$

$$\Delta H_2=[8(-26.41)+9(-57.79)-(-64.6)]\text{kcal}=-666.8\text{kcal/mol } C_8H_{18}$$

设 x=CO 的物质的量，$0.800-x$=CO_2 的物质的量。反应产生的热以 kcal 表示：

$$\frac{666.8x}{8}+\frac{(0.800-x)}{8}(1207.9)=120.79-67.64x$$

利用的热量以 kcal 表示：

$$\begin{aligned}&90.20+275[x(6.97)+(0.800-x)(8.96)+(0.900)(5.92)]\times10^{-3}\\ &=90.20+275(12.5-1.99x)\times10^{-3}\\ &=90.20+3.44-0.547x\\ &=93.64-0.547x\end{aligned}$$

既然产生的热必定等于利用的热，则

$$\begin{aligned}120.79-67.64x&=93.64-0.547x\\ 27.15&=67.09x\\ x&=0.405\text{mol CO}\\ 0.800-x&=0.395\text{mol } CO_2\end{aligned}$$

起始存在的 O_2 的物质的量是

$$0.395+0.405/2=0.5975\text{mol}$$

$$w=-P\Delta V$$

在压力 P 下

$$V_1=\frac{(0.6975\text{mol})(1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})}{P}=\frac{414}{P}$$

$$V_2=\frac{(1.700\text{mol})(1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})(573\text{K})}{P}=\frac{1938}{P}$$

$$\Delta V=\frac{1524}{P} \qquad P\Delta V=1524\text{cal} \qquad w=-1.52\text{kcal}$$

18.128 15.50g 碳与 25℃、5.50atm 压力下 25.0L 空气反应，只有气体剩下(假设体积百分含量为 19.0%的氧，80.0%的氮，1.0%的二氧化碳)。确定恒压下释放的热量。

解

$$(15.50\text{g C})\left(\frac{1\text{mol C}}{12.0\text{g C}}\right)=1.292\text{mol C}$$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(5.50\text{atm})(0.190)(25.0\text{L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})}=1.068\text{mol } O_2$$

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \text{设 } x=CO_2 \text{ 的物质的量}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO \quad 1.292-x=CO \text{ 的物质的量}$$

反应前和反应后 O 原子的物质的量是一样的：

$$2x+(1.292-x)=2(1.068)$$

$$x=0.844\text{mol } CO_2$$

$$1.292-x=0.448\text{mol CO}$$

$$(0.844\text{mol } CO_2)(-94.05\text{kcal/mol } CO_2)=-79.4\text{kcal}$$

$$(0.448\text{mol CO})(-26.41\text{kcal/mol CO})=\underline{-11.8\text{kcal}}$$

$$-91.2\text{kcal total}$$

18.129 通过微积分计算 1.00mol 碳与水蒸气在 600℃反应的焓变。氢、一氧化碳、水蒸气和碳的热容(cal/K)按热力学温度给出：

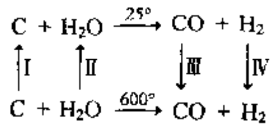
$$H_2 \quad C_p=6.95-(0.0001999)T+(4.8\times10^{-7})T^2$$

$$CO \quad C_p=6.42+(0.001665)T-(1.96\times10^{-7})T^2$$

$$H_2O \quad C_p=7.256+(2.298\times10^{-3})T+(2.83\times10^{-7})T^2$$

$$C \quad C_p=2.04$$

解



$$\Delta H_{\text{I}}=\int_{25}^{600}C_p dT=C_p\Delta t=(2.04\text{cal/K})(575\text{K})=1170\text{cal}=1.17\text{kcal}$$

$$\Delta H_{\text{II}}=\int_{25}^{600}[7.256+(2.298\times10^{-3})T+(2.83\times10^{-7})T^2]dT$$

$$=(7.256)(575)+(2.298\times10^{-3})\left(\frac{873^2-298^2}{2}\right)+(2.83\times10^{-7})\left(\frac{873^3-298^3}{3}\right)$$

$$=5000\text{cal}=5.00\text{kcal}$$

$$\Delta H_{\text{III}}=6.42(-575)+(0.001665)\left(\frac{298^2-873^2}{2}\right)+1.96\times10^{-7}\left(\frac{298^3-873^3}{3}\right)$$

$$=-4290\text{cal}=-4.29\text{kcal}$$

$$\Delta H_{\text{IV}}=6.95(-575)+(0.0001999)\left(\frac{298^2-873^2}{2}\right)+(4.8\times10^{-7})\left(\frac{298^3-873^3}{3}\right)$$

$$=-4170\text{cal}=-4.17\text{kcal}$$

$$\Delta H_{25}=\Delta H_f^\ominus(CO)-\Delta H_f^\ominus(H_2O)=(-26.41\text{kcal})-(-57.79\text{kcal})=31.38\text{kcal}$$

$$\Delta H_{600}=\Delta H_{25}+\Delta H_{\text{I}}+\Delta H_{\text{II}}+\Delta H_{\text{III}}+\Delta H_{\text{IV}}=31.38+1.17+5.00-4.29-4.17=29.09\text{kcal}$$

18.5 溶液中的离子焓

18.130 从下列数据中计算氯离子的 $\Delta H_f^\ominus$：

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)\longrightarrow HCl(g) \qquad \Delta H_f^\ominus=-22.1\text{kcal}$$

$$HCl(g)+nH_2O\longrightarrow H^+(aq)+Cl^-(aq) \qquad \Delta H_{298}=-17.9\text{kcal}$$

解 （在这儿，nH_2O 表示有大量过量水分子存在，$H^+(aq)$ 和 $Cl^-(aq)$ 表示是在大量过量水存在下的离子。）两个方程相加得：

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)+nH_2O \longrightarrow H^+(aq)+Cl^-(aq) \quad \Delta H_{298}=-40.0\text{kcal}$$

记住反应产物的生成焓和反应物的生成焓是不同的，考虑到方程两边水的焓可以消去：

$$-40.0\text{kcal}=\Delta H_f^\ominus(H^+)+\Delta H_f^\ominus(Cl^-)-\frac{1}{2}[\Delta H_f^\ominus(H_2)+\Delta H_f^\ominus(Cl_2)]$$

$$=0+\Delta H_f^\ominus(Cl^-)-0-0$$

$$\Delta H_f^\ominus(Cl^-)=-40.0\text{kcal}$$

18.131 计算下面反应的焓变：

$$2H^+(aq)+CO_3^{2-}(aq)\longrightarrow CO_2(g)+H_2O(l)$$

表 18.3　在单位浓度和 298K 时水合离子的标准生成焓

离子	$\Delta H_f^\ominus$		离子	$\Delta H_f^\ominus$	
	kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol
H^+	0.00	0.00	OH^-	−51.96	−229.99
Ag^+	25.31	105.9	F^-	−78.66	−329.1
K^+	−60.04	−251.2	Cl^-	−40.00	−167.08
Ca^{2+}	−129.77	−542.96	Br^-	−28.9	−121
Mg^{2+}	−110.41	−461.96	I^-	−13.4	−56.1
Ba^{2+}	−128.67	−538.36	HS^-	−4.22	−17.7
Cu^{2+}	15.39	64.4	S^{2-}	10.0	41.8
Zn^{2+}	−36.34	−153.89	CO_3^{2-}	−161.63	−676.26
Hg^{2+}	41.56	173.9	SO_4^{2-}	−216.9	−907.5
Fe^{2+}	−21.0	−87.9			

解

$$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(CO_2)+\Delta H_f^\ominus(H_2O)-\Delta H^\ominus(CO_3^{2-})-2\Delta H_f^\ominus(H^+)$$

$$=-94.0+(-68.3)-(-161.6)-2(0)=-0.7\text{kcal}$$

18.132 计算下列每个反应的 ΔH：

(a) $Ag_2O+C\longrightarrow CO+2Ag$

(b) $BaCl_2(aq)+H_2SO_4(aq)\longrightarrow BaSO_4(s)+2HCl(aq)$

解 (a) $\Delta H=\Delta H_f^\ominus(CO)-\Delta H_f^\ominus(Ag_2O)=-26.41-(-7.31)=-19.10\text{kcal}$

(b) $\Delta H=\Delta H_f^\ominus(BaSO_4)-\Delta H_f^\ominus(Ba^{2+})-\Delta H_f^\ominus(SO_4^{2-})$

$=[-350.2-(-128.67)-(-216.9)]\text{kcal}$

$=-4.6\text{kcal}$

18.133 计算下列反应在 25℃时的焓变：

(a) $Ba^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)\longrightarrow BaCO_3(s)$

(b) $Ag^+(aq)+Br^-(aq)\longrightarrow AgBr(s)$

解 ΔH 是 $\Delta H_f^\ominus$(生成物)和 $\Delta H_f^\ominus$(反应物)之差，这也适用于反应物是溶液中离子的情况。根据表 18.2 和 18.3 的数据得

(a) $\Delta H=[(-290.8)-(-128.67)-(-161.63)]\text{kcal}=-0.5\text{kcal}$

(b) $\Delta H=[(-23.8)-(+25.31)-(-28.9)]\text{kcal}=-20.2\text{kcal}$

18.134 计算 25℃时在过量水中溶解 1.00mol KCl 的 ΔH：

$$KCl(s)\longrightarrow K^+(aq)+Cl^-(aq)$$

这个过程代表离子化反应吗？试解释。

解 根据表 18.2 和 18.3 的数据，

$$\Delta H = \Delta H_f^\ominus(K^+(aq)) + \Delta H_f^\ominus(Cl^-(aq)) - \Delta H_f^\ominus(KCl)$$
$$= [(-60.04)+(-40.0)-(-104.18)]\text{kcal} = +4.1\text{kcal}$$

此“反应”代表了溶解过程而不代表离子化过程，因为在溶解前和溶解后 KCl 固体都是离子型的。

18.135 计算下列每个反应的 ΔH：

(a) $BaCO_3(s)+2HCl(aq) \longrightarrow BaCl_2(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)$

(b) $AgNO_3(aq)+NaCl(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq)+AgCl(s)$

(c) $HNO_3(aq)+NaOH(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq)+H_2O(l)$

(d) $HCl(aq)+KOH(aq) \longrightarrow KCl(aq)+H_2O(l)$

(e) $LiOH(aq)+HClO_3(aq) \longrightarrow LiClO_3(aq)+H_2O(l)$

解 ΔH 值最容易从离子方程中获得，水合盐的 $\Delta H_f^\ominus$ 值不等于纯固体的 $\Delta H_f^\ominus$ 值。

(a) $\Delta H = \Delta H_f^\ominus(Ba^{2+}) + \Delta H_f^\ominus(CO_2) + \Delta H_f^\ominus(H_2O) - \Delta H_f^\ominus(BaCO_3) - 2\Delta H_f^\ominus(H^+)$

$= [(-128.67)-(-94.05)+(-68.32)-(-290.8)-2(0)]\text{kcal} = -0.2\text{kcal}$

(b) $\Delta H = [(-30.36)-(25.31)-(-40.0)]\text{kcal} = -15.7\text{kcal}$

(c)，(d)和(e) $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$

$$\Delta H = [(-68.32)-(0)-(-54.96)]\text{kcal} = -13.36\text{kcal}$$

18.136 从 FeS 和稀盐酸中制备标准状况下 22.4L(1.00mol)H_2S 将释放多少千焦的热量？

解

$$FeS(s)+2H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq)+H_2S(g)$$

	FeS(s)	2H⁺(aq)	Fe²⁺(aq)	H₂S(g)
$\Delta H_f^\ominus$	−95.4	0	−87.9	−20.6

因为 HCl 和 $FeCl_2$ 都是强电解质，只需写出必要的离子。

$$\Delta H^\ominus = -(87.9+20.6)+95.4 = -13.1\text{kJ/mol } H_2S$$

18.137 H_2S 气体溶解于水中的过程是吸热的还是放热的？到什么程度？

解

$$H_2S(g) \longrightarrow H_2S(aq)$$

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_f^\ominus(aq) - \Delta H_f^\ominus(g) = [-9.5-(-4.8)\text{kcal}] = -4.7\text{kcal}$$

此过程是放热的。

18.138 在大量的水中溶解 1.000mol HCl(g)释放多少热量(提示：HCl 在稀溶液中是完全离子化的)？

解

$$HCl(g) \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$\Delta H^\ominus = \Delta H_f^\ominus(H_3O^+) + \Delta H_f^\ominus(Cl^-) - \Delta H_f^\ominus(HCl) = [0.00+(-40.00)-(-22.06)]\text{kcal/mol}$

$= -17.94\text{kcal/mol HCl}$

18.139 一个冰的量热器中，与 0℃的冰水混合物热接触的条件下发生了某个化学反应。反应释放的热用于熔化部分冰，冰水混合物体积的变化表明熔化的量。1.00mmol 的 $AgNO_3$ 和 NaCl 在这样的量热器中混合，两种溶液都预先冷却到 0℃，结果有 0.20g 冰熔化。假定实验反应完全，那么反应 $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ 的 ΔH 是多少？

解 $(0.20\text{g 冰})\left(\dfrac{-80\text{cal}}{\text{g 冰}}\right) = -16\text{cal}$ (生成 1mmol AgCl 所释放出的热量)

$$-16\text{cal/mmol} = -16\text{kcal/mol}$$

18.140 CsOH 与所有的强酸中和释放的热都是 13.4kcal/mol；与 HF(弱酸)中和释放的热是 16.4kcal/mol。计算水中 HF 离子化的 $\Delta H_f^\ominus$。

解 (1) $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$ $\Delta H^\ominus = -13.4\text{kcal}$

(2) $OH^- + HF \longrightarrow H_2O + F^-$ $\Delta H^\ominus = -16.4\text{kcal}$

(2)−(1) $HF \longrightarrow H^+ + F^-$ $\Delta H^\ominus = -3.0\text{kcal}$

18.141 计算反应 $CuSO_4(aq)+Zn(s) \longrightarrow ZnSO_4(aq)+Cu(s)$的 $\Delta H^\ominus$。

解 离子方程是 $Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_f^\ominus(Zn^{2+}) - \Delta H_f^\ominus(Cu^{2+}) = [(-153.89)-(+64.4)]\text{kJ} = -218.3\text{kJ}$$

18.142 溶解 $CuSO_4$ 释放的热量为 17.9kcal/mol，那么 $SO_4^{2-}(aq)$的 $\Delta H_f^\ominus$是多少？

解 $$CuSO_4(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$$

$$\Delta H^{\ominus}=\Delta H_f^{\ominus}(Cu^{2+})+\Delta H_f^{\ominus}(SO_4^{2-})-\Delta H_f^{\ominus}(CuSO_4)$$

$$-17.9\text{kcal/mol}=(+15.4\text{kcal/mol})+\Delta H_f^{\ominus}(SO_4^{2-})-(-184.03\text{kcal/mol})$$

$$\Delta H_f^{\ominus}(SO_4^{2-})=-217.3\text{kcal/mol}$$

18.143 在大量水中 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的溶解热是 1.3kcal/mol(吸热)。计算下面反应的反应热：

$$CuSO_4(s)+5H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$$

利用问题 18.142 的数据。

解 $$CuSO_4+5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

$$\Delta H^{\ominus}=\Delta H_f^{\ominus}(CuSO_4 \cdot 5H_2O)-\Delta H_f^{\ominus}(CuSO_4)-5\Delta H_f^{\ominus}(H_2O)$$

每摩尔盐：

(1)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	$\Delta H^{\ominus}=+1.3\text{kcal}$
(2)	$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	$\Delta H^{\ominus}=-17.9\text{kcal}$
(2)—(1)	$CuSO_4+5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$\Delta H^{\ominus}=-19.2\text{kcal}$

此反应是放热的。

18.144 计算在水中强酸与强碱的中和焓。如果 NaOH 中和 HCN(弱酸)释放的热量是 2.9kcal/mol,那么 1mol HCN 在水中离子化应吸收多少 kcal 的热量?

解 中和反应的基本方程如下：

$$H^+(aq)+OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta H_f^{\ominus} \quad 0 \quad -55.0\text{kcal} \quad -68.3\text{kcal}$$

则 $$\Delta H^{\ominus}=-68.3-(-55.0)=-13.3\text{kcal}$$

$NaOH(aq)$中和 $HCN(aq)$可以被认为是两个过程的总和：$HCN(aq)$的离子化和 $H^+(aq)$与 $OH^-(aq)$的中和[既然 NaOH 是强碱，就表示 $NaOH(aq)$完全电离，独立的离子化热化学方程不需写出来]。于是我们可以构造下列的热化学循环：

$HCN(aq) \longrightarrow H^+(aq)+CN^-(aq)$	$\Delta H^{\ominus}$(离子化)$=x$
$H^+(aq)+OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$	$\Delta H^{\ominus}=-13.3\text{kcal}$
加和：$HCN(aq)+OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)+CN^-(aq)$	$\Delta H^{\ominus}$(经验值)$=-2.9\text{kcal}$

$\Delta H^{\ominus}$(实验)是负的，因为此中和反应放出热。

由加法原则

$$x+(-13.3)=-2.9 \quad 得 \quad x=10.4\text{kcal}$$

可见离子化过程是吸热的，且吸收 10.4kcal/mol。

18.145 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于大量水中吸热 3.5kcal/mol。对于反应：

$$CaCl_2(s)+6H_2O(l) \longrightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$$

$\Delta H=-23.2\text{kcal}$。那么无水 $CaCl_2$ 溶于大量水中释放多少热?

解 $$CaCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow Ca^{2+}(aq)+2Cl^-(aq) \qquad \Delta H^{\ominus}=3.5\text{kcal}$$

$$CaCl_2+6H_2O \longrightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O \qquad \Delta H^{\ominus}=-23.2\text{kcal}$$

两式相加：

$$CaCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(aq)+2Cl^-(aq) \qquad \Delta H^{\ominus}=-19.7\text{kcal}$$

18.146 计算水溶液中下列反应的焓变 $\Delta H_{298}^{\ominus}$：

$$HS^- \longrightarrow H^+ + S^{2-}$$

$$OH^- + HS^- \longrightarrow S^{2-} + H_2O$$

合并这两个方程得到下面反应的焓变：

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

将这个结果与直接从表 18.3 中得到的结果比较。

解 $HS^- \longrightarrow H^+ + S^{2-} \qquad \Delta H=10.0+0-(-4.22)=14.22\text{kcal}$

$$OH^- + HS^- \longrightarrow S^{2-} + H_2O \qquad \Delta H = -68.32 + 10.0 - (-54.96) - (-4.22) = +0.86\text{kcal}$$

第二个方程(和它的 ΔH 值)减去第一个方程(和它的 ΔH 值)得

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = 0.86 - 14.22 = -13.36\text{kcal}$$

也可以直接从表 18.2 和 18.3 的 $\Delta H_f^\ominus$ 值中获得同样的值。

18.6 自由能变化和熵

注意:在做这部分练习之前,先熟悉一下表 18.4、18.5 和 18.6。

18.147 摩尔熵以单位 J/mol · K 引用;摩尔热容以单位 J/mol · K 或 J/mol · ℃引用。试解释之。

解

$$\text{熵} = \frac{\text{热}}{\text{热力学温度}} \qquad \text{热容} = \frac{\text{热}}{\text{温度变化}}$$

既然温度变化在以开尔文和以摄氏度为单位时都是一样的,所以在写热容时可用其中任意一个。

18.148 298K 时对于反应:

$$2A + B \longrightarrow C$$

$\Delta H = 100\text{kcal}$, $\Delta S = 0.050\text{kcal/K}$。假定 ΔH 和 ΔS 在一定温度范围内是恒定的,那么在什么温度下此反应是自发的?

解 当刚好 $\Delta G = 0$ 时,反应才是自发的。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \qquad \Delta H = T\Delta S \qquad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{100\text{kcal}}{0.050\text{kcal/K}} = 2000\text{K}$$

18.149 298K 时对于反应:

$$A(g) + B(g) \longrightarrow E(g)$$

$$\Delta E = -3.00\text{kcal} \qquad \Delta S = -10.0\text{cal/K}$$

计算 ΔG,并预测反应是否能如写的那样自发发生。

解

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta(nRT) = \Delta E + (\Delta n)RT$$

$$= (-3000\text{cal}) + (-1\text{mol})(1.987\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K}) = -3592\text{cal}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -3592 - 298(-10.0) = -612\text{cal}$$

既然 ΔG 是负的,则反应将会如写的那样自发发生。

18.150 对于反应 $2Cl(g) \longrightarrow Cl_2(g)$,$\Delta H$ 和 ΔS 的符号是什么?

解 ΔH 是负的(键能被释放),ΔS 是负的(分子之间比原子之间有更小的自由度)。

18.151 一个反应在 400K 时 $\Delta H = -40\text{kcal}$,400K 以上反应是自发的,400K 以下不是自发的。计算 400K 时的 ΔG 和 ΔS。

解 在 400K 时:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-40\,000\text{cal/K}}{400\text{K}} = -100\text{cal/K}$$

18.152 用表 18.4 的数据,计算 298K 时下面反应的 $\Delta G^\ominus$ 值:

$$CH_4(g) + 2O_2 \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

解

$$\Delta G^\ominus = [\Delta G_f^\ominus(CO_2) + 2\Delta G_f^\ominus(H_2O)] - [\Delta G_f^\ominus(CH_4) + 2\Delta G_f^\ominus(O_2)]$$

$$= [-94.3 + (-113.4)]\text{kcal} - [(-12.14) + 0]\text{kcal} = -195.6\text{kcal}$$

18.153 不查熵值表,预测下列每个反应的 ΔS 的符号。

(a) $O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$

(b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

(c) $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$

(d) $Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$

(e) $N_2(g, 10\text{atm}) \longrightarrow N_2(g, 1\text{atm})$

(f) 海水的脱盐

(g) 玻璃的反玻璃化作用

(h) 鸡蛋的强煮

(i) $C(s, \text{石墨}) \longrightarrow C(s, \text{金刚石})$

表 18.4 298K 时的标准生成自由能

	kcal/mol[1]		kcal/mol[1]		kcal/mol[1]
$Ag_2O(s)$	−2.679	$CH_3Cl(g)$	−19.6	$H_2O(g)$	−54.63
$Al_2O_3(s)$	−376.8	$C_6H_{12}O_6$(s,葡萄糖)	−215	$H_2S(g)$	−7.89
$BaO(s)$	−126.3	$CCl_4(l)$	−33.3	$NH_3(g)$	−3.97
$BaSO_4(s)$	−350.2	$CO(g)$	−32.780	$NO_2(g)$	12.4
$CH_4(g)$	−12.14	$CO_2(g)$	−94.3	$N_2O_4(g)$	23.38
$C_2H_4(g)$	16.28	$ClO_2(g)$	25.9	$PCl_3(l)$	−65.11
$C_2H_6(g)$	−7.86	$Cl_2O(g)$	23.4	$PCl_3(g)$	−64.01
$C_6H_6(l)$	29.8	$CaO(s)$	−144.4	$PCl_5(g)$	−72.90
$CH_3OH(l)$	−39.76	$CaCO_3(s)$	−269.8	$SiO_2(s)$	−192.4
$CH_3OH(g)$	−38.72	$HCl(g)$	−22.7	Sn(s,灰)	0.03
$C_2H_5OH(g)$	−40.29	$H_2O(l)$	−56.7		

1) 要转化成 kJ/mol,需乘以系数 4.184。cal,kcal 均为非法定单位,1cal=4.184J,1kcal=4.184kJ。

解 (a)正值。气体物质的量增加。(b)负值。气体物质的量减少。(c)正值。气体物质的量增加。(d)正值。S 对于气体来说总比其相应的液体值大。(e)正值。膨胀时熵增长。(f)负值。脱盐过程是溶解的反过程,溶质必须从溶液中除掉。(g)负值。反玻璃化作用是在超冷却液体中迅速地进行结晶的过程。(h)正值。"煮"鸡蛋的基本过程不是字面上蒸发的意义,而是鸡蛋蛋白质的变性过程,蛋白质是存在于所谓天然状态的特定构型中的大分子但可能会在非天然状态下占据大量几乎无规则的构型,导致键间的旋转,可能构型数目的增加类似于熔化过程。(i)负值。金刚石是一种更坚硬的固体,那么可以预测其晶体内部有更严格的原子运动形式。

18.154 水在其熔点 0℃时熔化焓是 1.435kcal/mol,那么冰在 0℃融化时的摩尔熵变是多少?

解 在 0℃时,$\Delta G=0$ 且 $\Delta S=\frac{\Delta H}{T}=\frac{1435\text{cal/mol}}{273\text{K}}=5.26\text{cal/mol}\cdot\text{K}$

18.155 计算水在 100℃蒸发时的 ΔS。$\Delta H_{蒸发}=40.7\text{kJ/mol}$。

解 已知恒压下 $q=\Delta H$。既然 100℃时蒸发是可逆的,$\Delta G=0$ 及

$$\Delta S=\frac{q_{rev}}{T}=\frac{4.07\times10^4\text{J/mol}}{373.1\text{K}}=109.1\ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

18.156 0℃时熔化 3.0mol 水的标准自由能变是多少?确定此过程的熵变,对于固体和液体来说,哪一个熵更大?$\Delta H_{熔}=1.435\text{kcal/mol}$。

解 对于可逆过程 $\Delta G^\ominus$ 为零。

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=0 \qquad \Delta S=\frac{\Delta H}{T}=\frac{(+1435\text{cal/mol})}{273\text{K}}=5.26\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$(5.26\text{cal/mol}\cdot\text{K})(3.0\text{mol})=16\text{cal/K}$$

液体的熵更大,正如所看到的 ΔS 是正号,也正如所预计的固体熔化时熵要增大的一样。

18.157 将表 18.2 中数据与问题 18.153(i)中的答案进行比较后,你如何解释对于金刚石向石墨转化的相转变中 ΔH 和 ΔS 与问题 18.155 中应用的同一方程是无关的?

解 从表中可知由石墨(碳的标准状态)到金刚石的转变在 25℃时 ΔH 是正值(0.45 kcal/mol)。在问题 18.153(i)中同样的过程 ΔS 是负值。既然 25℃不是转变温度,那么 25℃时此过程不是可逆的。

18.158 用表 18.2 和 18.4 中数据,计算 100g 氮气与氧气按照下面的方程反应的 $\Delta S^\ominus_{298}$:

$$N_2(g)+2O_2(g)\longrightarrow 2NO_2(g)$$

解 每使用 1mol 的 N_2,有

$$\Delta H^\ominus=2\Delta H_f^\ominus=(2\text{mol})(8.09\ \text{kcal/mol})=16.2\ \text{kcal}$$

$$\Delta G^\ominus=2\Delta G_f^\ominus=(2\text{mol})(12.4\ \text{kcal/mol})=24.8\ \text{kcal}$$

$$\Delta S^\ominus=(\Delta H^\ominus-\Delta G^\ominus)/T=(16.2\ \text{kcal}-24.8\ \text{kcal})/(298\text{K})=-29\text{cal/K}$$

每 100g N_2：

$$(100\text{g } N_2)\left(\frac{1\text{mol } N_2}{28.0\text{g } N_2}\right)=3.57\text{mol } N_2$$

$$\Delta S^\ominus=(3.57\text{mol } N_2)(-29\text{cal/K}\cdot\text{mol } N_2)=-100\text{cal/K}$$

18.159 计算 25℃时 $C_2H_5OH(g)$的 $\Delta H_f^\ominus$ 值

解 对于由标准状态下的元素单质形成标准状态下的物质的特殊过程，有

$$\Delta G_f^\ominus=\Delta H_f^\ominus-T\Delta S_f^\ominus$$

$\Delta H_f^\ominus$ 值可以用表 18.4 和 18.5 中数据计算。

写出 $C_2H_5OH(g)$形成的平衡方程及每一种物质的 $nS^\ominus$ 值。

$$2C(s) + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(g)$$

$$nS^\ominus \quad 2(5.74) \quad 3(130.57) \quad \frac{1}{2}(205.04) \quad 274.2$$

对于此过程

$$\Delta S^\ominus=274.2-2(5.74)-3(130.57)-\frac{1}{2}(205.04)=-231.5\text{J/K}$$

而

$$\Delta S_f^\ominus=\frac{-231.5\text{J/K}}{1\text{mol } C_2H_5OH}=-231.5\text{J/K}\cdot\text{mol}$$

则

$$\Delta H_f^\ominus=\Delta G_f^\ominus+T\Delta S_f^\ominus=-168.57\text{kJ/mol}+(298.1\text{K})(-0.2315\text{kJ/K}\cdot\text{mol})=-237.60\text{kJ/mol}$$

再次提醒注意表 18.4 中某种物质的 $\Delta G_f^\ominus$ 是作为单项列出的，但 $\Delta S_f^\ominus$ 值必须用表 18.5 中物质和它的构成元素的不同绝对熵值计算得到。

表 18.5 298K 时的绝对熵值

	J/mol·K[1]		J/mol·K[1]		J/mol·K[1]
$Ag(s)$	28	$Ca(s)$	41.6	$N_2(g)$	191
$AgBr(s)$	107	$CaO(s)$	40	$NH_3(g)$	192.5
$AgCl(s)$	96.2	$Ca(OH)_2(s)$	76.1	$NH_4Cl(s)$	94.6
$Ag_2O(s)$	121.3	$Cl_2(g)$	222.96	$NO(g)$	210
$Al(s)$	28.3	$Cl_2O(g)$	266.10	$NO_2(g)$	239.95
$AlCl_3(s)$	167	$Cu(s)$	33.3	$N_2O_4(g)$	304.18
$Al_2O_3(s)$	51.00	$CuO(s)$	43.5	$Na(s)$	51.0
$Ar(g)$	154.7	$Cu_2O(s)$	101	$NaCl(s)$	72.38
$B(s)$	6.7	$F_2(g)$	203	$Ne(g)$	146.2
$BaO(s)$	70.3	$Fe(s)$	27.2	$O_2(g)$	205.04
$BaSO_4(s)$	132	$FeO(s)$	54.0	$PCl_3(l)$	217.1
$Br_2(l)$	152.23	$Fe_2O_3(s)$	90.0	$PCl_3(g)$	311.7
$Br_2(g)$	245.35	$H_2(g)$	130.57	$S(s)$	31.9
C(s;石墨)	5.74	$HBr(g)$	198	$SO_2(g)$	249
$CH_4(g)$	186	$HCl(g)$	187	$SO_3(s)$	52.3
$C_2H_2(g)$	209.2	$HF(g)$	174	$SO_3(l)$	95.6
$C_2H_4(g)$	219.5	$HI(g)$	206	$SO_3(g)$	256.2
$C_2H_6(g)$	229	$H_2O(l)$	69.950	$Si(s)$	18.9
$C_3H_8(g)$	270	$H_2O(g)$	188.724	$SiO_2(s)$	42
$C_4H_{10}(g)$	310.0	$H_2S(g)$	205	Sn(s;灰)	44.1
$C_6H_6(l)$	173	$He(g)$	126.1	Sn(s;白)	51.5
$CH_3OH(l)$	126.8	$Hg(l)$	76.02	$Xe(g)$	169.6
$C_2H_5OH(g)$	274.2	$I_2(s)$	116	$Zn(s)$	41.6
$CCl_4(l)$	214	$Kr(g)$	164.0	$ZnO(s)$	43.9
$CO(g)$	197.56	$Mg(s)$	32.5		
$CO_2(g)$	213.68	$MgCO_3(s)$	65.7		

1)要转为 cal/mol·K，需除以 4.184。

18.160 (a)下列反应在 25℃时的 $\Delta G^\ominus$ 是多少？

$$H_2(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g)$$

(b)25℃时 H_2，CO_2，H_2O，和 CO 分压分别是 10.00，20.00，0.02000 和 0.01000atm 的条件下，ΔG 是多少？

解答 首先计算在每一种情况下的($n\Delta G_f^\ominus$)值(在此情况下，对于每一种物质，$n=1$mol)

$$H_2(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g)$$

$n\Delta G_f^\ominus$/kJ　　0　−394.37　　−228.58　−137.15

(a) $\Delta G^\ominus$ 的计算类似于 $\Delta H^\ominus$ 的计算(见问题 18.88)

$$\Delta G^\ominus=(-228.58-137.15)-(0-394.37)=28.64\text{kJ}$$

(b) $\Delta G=\Delta G^\ominus+2.303RT\lg Q$

$$=(28.64\text{kJ})+(8.314\times10^{-3}\text{kJ/K})(298.1\text{K})\left[2.303\lg\frac{P(H_2O)P(CO)}{P(H_2)P(CO_2)}\right]$$

$$=\left[28.64+5.708\log\frac{(0.02000)(0.01000)}{(10.00)(20.00)}\right]\text{kJ}=(28.64-34.25)\text{kJ}=-5.61\text{kJ}$$

注意：此反应虽然在标准条件下是不可能的，但在这一系列实验条件下却变得可能($\Delta G<0$)。因此，既然 $\Delta G^\ominus$ 可以按照每种物质在 1atm 的标准状态确定，那么 Q 可按照分压估算而得。一般来说，Q 必须按照确定标准状态时所用的量度来表示。

18.161 计算 25℃时 $CH_3OH(g)$的绝对熵。

解答 虽然在表 18.5 中没有 $CH_3OH(g)$的 $S^\ominus$ 项，但表 18.4 中列出的这种物质的 $\Delta G_f^\ominus$ 值、表 18.2 中列出的 $\Delta H_f^\ominus$ 值和所构成元素的 $S^\ominus$ 值结合可以得到需要的值：

$$\Delta S_f^\ominus=\frac{\Delta H_f^\ominus-\Delta G_f^\ominus}{T}=\frac{(-200.7+162.0)\text{kJ/mol}}{298.1\text{K}}=-129.8\text{J/K}\cdot\text{mol}$$

从标准状况下生成 1mol $CH_3OH(g)$的方程为

$$C(s)+2H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CH_3OH(g)$$

我们可以写

$$-129.8\text{J/K}=(1\text{mol})[S^\ominus(CH_3OH)]-(1\text{mol})[S^\ominus(C)]-(2\text{mol})[S^\ominus(H_2)]-\left(\frac{1}{2}\text{mol}\right)[S^\ominus(O_2)]$$

$$=(1\text{mol})[S^\ominus(CH_3OH)]-\left[5.7+2(130.6)+\frac{1}{2}(205.0)\right]\text{J/K}$$

解得

$$S^\ominus(CH_3OH)=239.6\text{J/K}\cdot\text{mol}$$

表 18.6　298K 时水合离子的标准熵值

	$S^\ominus$			$S^\ominus$	
	cal/mol·K	J/mol·K		cal/mol·K	J/mol·K
H^+	0.0	0.0	OH^-	−2.5	−10.5
Na^+	14.4	60.2	F^-	3.0	12.6
K^+	24.5	102.5	Cl^-	13.2	55.2
Ag^+	17.7	74.1	Br^-	19.3	80.8
Ba^{2+}	3.0	12.6	I^-	26.1	109.2
Ca^{2+}	−13.2	−55.2	HS^-	14.6	61.1
Cu^{2+}	−23.6	−98.7	S^{2-}	5.3	22.2
Zn^{2+}	−25.4	−106.3	SO_4^{2-}	4.1	17.2
			CO_3^{2-}	−12.7	−53.1

18.162 298K 时某反应的焓变是−15.0kcal/mol，熵变是−7.2cal/mol·K，计算反应的自由能变化值，并预测此反应是否能自发发生。

解答 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=(-15\,000\text{cal/mol})-(298\text{K})(-7.2\text{cal/mol}\cdot\text{K})=-12.9\text{kcal/mol}$

既然 ΔG 值是负的，反应可以自发发生。

18.163 对于反应：

$$2A(g)+B(g)\longrightarrow 2D(g)$$

$\Delta E^{\ominus}_{298}=-2.50\text{kcal}$，$\Delta S^{\ominus}_{298}=-10.5\text{cal/K}$。计算此反应的 $\Delta G^{\ominus}_{298}$，并预测此反应是否能自发发生。

解析

$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}=\Delta E^{\ominus}+\Delta(PV)-T\Delta S^{\ominus}$$

假定是理想气体行为，则 $\Delta G^{\ominus}=\Delta E^{\ominus}+(\Delta n)RT-T\Delta S^{\ominus}$

因 $R=1.987\text{cal/mol}\cdot\text{K}$，3mol(2A+B)可产生 2mol 的气体(D)

故 $(\Delta n)RT=(-1\text{mol})(1.987\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})=-592\text{cal}$

$$\Delta G^{\ominus}=-2500\text{cal}+(-592\text{cal})-(298\text{K})(-10.5\text{cal/K})=-3.09\text{kcal}+3.13\text{kcal}=0.04\text{kcal}$$

既然 $\Delta G^{\ominus}$ 值是正的，表明反应不能自发发生。

18.164 估计 PCl_3 的标准沸点。

解析 标准沸点是下面反应在 $\Delta G^{\ominus}=0$ 时的温度。

$$PCl_3(l)\rightleftharpoons PCl_3(g)$$

反应在 25℃时不是自发的，在此，按照表 18.4，得

$$\Delta G^{\ominus}=(1\text{mol})[\Delta G^{\ominus}_f(PCl_3,g)]-(1\text{mol})[\Delta G^{\ominus}_f(PCl_3,l)]=-267.8+272.4=4.6\text{kJ}$$

如果假定 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 都不随温度变化，那么 $\Delta G^{\ominus}$ 随温度的变化由因子 T 给出。若 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 从 25℃时的数据得到，那么 T 可以由满足 $\Delta G^{\ominus}=0$ 的条件计算求得。

$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}=0 \quad \text{即} \quad T(\text{op})=\Delta H^{\ominus}/\Delta S^{\ominus}$$

现在 $\Delta S^{\ominus}=(1\text{mol})[S^{\ominus}(g)]-(1\text{mol})[S^{\ominus}(l)]=311.7-217.1=94.6\text{J/K}$

根据表 18.2，有

$$\Delta H^{\ominus}=(1\text{mol})[\Delta H^{\ominus}_f(g)]-(1\text{mol})[\Delta H^{\ominus}_f(l)]=-287.0-(-319.7)=32.7\text{kJ}$$

于是

$$T(\text{bp})=\frac{\Delta H^{\ominus}}{\Delta S^{\ominus}}=\frac{32.8\times10^3\text{J}}{94.6\text{J/K}}=347\text{K}$$

或者 74℃。观察到的沸点 75℃与估计的 74℃是非常接近的。这种估计的可靠性与假设 $\Delta S^{\ominus}$ 和 $\Delta H^{\ominus}$ 为常数差不多。一般来说，外推的温度范围越小，估计准确度越高。

18.165 25℃，反应 $X_2O_4(l)\longrightarrow 2XO_2(g)$ 的 $\Delta E=2.1\text{cal}$，$\Delta S=20\text{cal/K}$。(a)计算反应的 ΔG；(b)所写的反应式代表的反应是自发的吗？

解析 (a)

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=\Delta E-\Delta(PV)-T\Delta S$$

因为在液体和气体同时存在的体系中，液体所产生的压力很小，所以增加 2mol 的气体

$$\Delta(PV)=(\Delta n)RT=2RT$$

$$\Delta G=\Delta E+2RT-T\Delta S=(2.1\text{kcal})+2(1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})-(298\text{K})(20\text{cal/K})$$
$$=[(2.1)+(1.19)-(5.96)]\text{kcal}=-2.7\text{kcal}$$

(b)因为 ΔG 的数值为负，所以反应是自发的。

18.166 根据热力学特性，解释为什么加热到某一温度时 $CaCO_3$ 会分解成 CaO 和 CO_2。

解析

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad CaCO_3\longrightarrow CaO+CO_2$$

增加 T 对第二部分的影响更大。因为 ΔS 在分解反应中是正值，在温度高时，增加 $T\Delta S$ 的值可使 ΔG 为负，意味着 $CaCO_3$ 的分解是自发的。

18.167 计算在 25℃时，$PCl_5(g)$ 的 $\Delta S^{\ominus}_f$。

解析

$$\Delta H^{\ominus}_f=-374.9\text{kJ/mol} \qquad \Delta G^{\ominus}_f=-305.0\text{kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus} \quad \Delta S^{\ominus}_f=\frac{\Delta H^{\ominus}_f-\Delta G^{\ominus}_f}{T}=\frac{[(-374.9)-(-305.0)]\text{kJ/mol}}{298\text{K}}$$
$$=-235\text{J/mol}\cdot\text{K}$$

18.168 计算在 25℃时，$PCl_5(g)$ 的 $S^{\ominus}$。

解析 注意 $S^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}_f$ 不一样，因为 $S^{\ominus}$ 的数值在 25℃时基本上是非零的。因此，考虑反应(数据是可以查到的)：

$$PCl_3(g)+Cl_2(g)\longrightarrow PCl_5(g)$$

$$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(PCl_5)-\Delta H_f^\ominus(PCl_3)=[(-374.9)-(-287.0)]kJ/mol=-87.9kJ/mol$$

$$\Delta G^\ominus=\Delta G_f^\ominus(PCl_5)-\Delta G_f^\ominus(PCl_3)=[(-305.0)-(-267.8)]kJ/mol=-37.2kJ/mol$$

$$\Delta S^\ominus=\frac{\Delta H^\ominus-\Delta G^\ominus}{T}=S^\ominus(PCl_5)-S^\ominus(PCl_3)-S^\ominus(Cl_2)$$

$$=\frac{-50.7kJ/mol}{298K}=S^\ominus(PCl_5)-311.7J/mol\cdot K-223.0J/mol\cdot K$$

$$S^\ominus(PCl_5)=[(-170)+(311.7)+(223.0)]J/mol\cdot K=364.7J/mol\cdot K$$

18.169 考虑水蒸气的产生

$$C(s,石墨)+H_2O\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$$

(a)在25℃时，反应的$\Delta G^\ominus$是多少？(b)估计反应在$\Delta G^\ominus=0$时的温度。

解 (a)$\Delta G^\ominus=\Delta G_f^\ominus(CO)-\Delta G_f^\ominus(H_2O)=[(-137.15)-(-228.58)]kJ/mol=91.43kJ/mol$

(b)当$\Delta G^\ominus=0$时，$\Delta H^\ominus=T\Delta S^\ominus$。假设题中$\Delta H^\ominus$在所给的温度范围内是常数，则

$$\Delta H^\ominus=[(-110.53)-(-241.81)]kJ/mol=+131.28kJ/mol$$

$$\Delta S^\ominus=S^\ominus(CO)+S^\ominus(H_2)-S^\ominus(C)-S^\ominus(H_2O)$$

$$=(197.56+130.57-5.74-188.724)J/mol\cdot K$$

$$=133.67J/mol\cdot K$$

$$T=\frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus}=\frac{131.28\times10^3J/mol}{133.67J/mol\cdot K}=982K$$

此估计值的过渡外推可能会出现明显的误差。不过实测的温度值947K与估计值相差不远。

18.170 计算25℃时，$Cl_2O(g)$的$\Delta H_f^\ominus$。

解

$$Cl_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow Cl_2O$$

$$\Delta G^\ominus=\Delta G_f^\ominus=97.9kJ/mol$$

$$\Delta S^\ominus=S^\ominus(Cl_2O)-S^\ominus(Cl_2)-\frac{1}{2}S^\ominus(O_2)=\left[266.10-222.96-\frac{1}{2}(205.04)\right]J/mol\cdot K$$

$$=-59.38J/mol\cdot K$$

$$\Delta H^\ominus=\Delta G^\ominus+T\Delta S^\ominus=97\,900J/mol+(298K)(-59.38J/mol\cdot K)=80\,200J/mol$$

$$=80.2kJ/mol$$

18.171 用所计算得的热力学数据预测灰锡转化为白锡的相转变温度。

解

$$Sn(灰)\longrightarrow Sn(白)$$

$$\Delta G^\ominus=0\qquad \Delta H^\ominus=T\Delta S^\ominus$$

在25℃时

$$\Delta H^\ominus=\Delta G^\ominus+T\Delta S^\ominus=(-120J/mol)+(298K)[(51.5-44.1)J/mol\cdot K]=2.1kJ/mol$$

假定$\Delta H^\ominus$和$\Delta S^\ominus$在所用温度范围内是常数，则

$$T=\frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus}=\frac{2100J/mol}{7.4J/mol\cdot K}=280K\quad(保留2个有效数字)$$

所观察的转变温度是286K，计算值与之接近。

18.172 500K时从气态元素单质生成HI(g)的生成焓是−10.10kJ/mol。当HI的分压是10.0atm，I_2是0.001atm时，在此温度下，为使反应的ΔG为0，氢的分压应该是多少？

解 $\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}I_2\longrightarrow HI\qquad \Delta G^\ominus=-10.10kJ$ (500K时)

当$\Delta G=0$时反应处于平衡状态时，

$$-\Delta G^\ominus=RT\ln K=2.303RT\lg K$$

$$\lg K=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303RT}=\frac{+10.10\times10^3J}{(2.303)(8.31J/K)(500K)}=1.055$$

$$K=11.36=\frac{P(HI)}{[P(H_2)]^{1/2}[P(I_2)]^{1/2}}=\frac{10.0}{10^{-3/2}[P(H_2)]^{1/2}}$$

(注意：气体常数的单位"mol^{-1}"的消去是使$\lg K$和K为纯数所必须的。)

平方并重新移项得：

$$P(H_2)=\frac{100}{(10^{-3})(11.36)^2}=775\text{atm}$$

18.173 在25℃时根据葡萄糖的燃烧焓-673kcal/mol及表18.4中的数据，计算燃烧1mol葡萄糖的$\Delta S^\ominus$。

解答

$$C_6H_{12}O_6+6O_2\longrightarrow 6CO_2+6H_2O(l)$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

$$\Delta G_{燃烧}=(6\text{mol})(-94.3\text{kcal/mol})+(6\text{mol})(-56.7\text{kcal/mol})-(-215\text{kcal})$$

$$=-691.0\text{kcal}$$

$$\Delta S=(\Delta H-\Delta G)/T=[(-673)-(-691.0)]\text{kcal}/298\text{K}=60.4\text{cal/K}$$

18.174 用表18.4中的数据，判断在各个组分处于标准态下，下列哪一个反应在298K时是可以进行的：

(a) $Cl_2O\longrightarrow Cl_2+\frac{1}{2}O_2$　　(b) $ClO_2\longrightarrow\frac{1}{2}Cl_2+O_2$

(c) $Cl_2O+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow 2ClO_2$　　(d) $CCl_4+5O_2\longrightarrow CO_2+4ClO_2$

解答 (a) $\Delta G^\ominus=\Delta G_f^\ominus(Cl_2)+\frac{1}{2}\Delta G_f^\ominus(O_2)-\Delta G_f^\ominus(Cl_2O)=-23.4\text{kcal}$

$\Delta G^\ominus$为负值，反应可以自发进行。

(b) $\Delta G^\ominus$为负值，反应可以自发进行。

(c) $\Delta G^\ominus=2\Delta G_f^\ominus(ClO_2)-\Delta G_f^\ominus(Cl_2O)=2(29.5)-(23.4)=+35.6\text{kcal}$

$\Delta G^\ominus$为正值，反应不能自发进行。

(d) $\Delta G^\ominus=[(-94.3)+4(29.5)-(-33.3)]\text{kcal}=+57.0\text{kcal}$

$\Delta G^\ominus$为正值，反应不能自发进行。

18.175 在什么样的条件下，25℃的$Ag_2O(s)$可以自发分解成$Ag(s)$与$O_2(g)$？

解答

$$Ag_2O\longrightarrow 2Ag+\frac{1}{2}O_2\qquad \Delta G^\ominus=-\Delta G_f^\ominus=+11.21\text{kJ}$$

要使分解自发进行，ΔG必须为负值，则

$$\Delta G=\Delta G^\ominus+2.303RT\lg[P(O_2)]^{1/2}$$

$$0=+11\,210\text{J}+2.303(8.31\text{J/K})(298\text{K})\lg[P(O_2)]^{1/2}$$

解得

$$P(O_2)=0.000\,116\text{atm}=0.089\text{torr}$$

18.176 在什么样的条件下，热量可由低温物体传向高温物体？

解答 只要消耗能量，就像冰箱，就可以将热传向高温物体。

18.177 计算下列反应的焓变：

$$SiO_2(s)+4HF(g)\longrightarrow SiF_4(g)+2H_2O(g)$$

$$SiO_2(s)+4HCl(g)\longrightarrow SiCl_4(g)+2H_2O(g)$$

并解释为什么HF腐蚀玻璃，而HCl不腐蚀。

解答 每摩尔SiO_2有

$$\Delta H=-361.29+2(-57.79)-(-209.9)-4(-64.2)=-10.17\text{kcal}$$

$$\Delta H=-145.7+2(-57.79)-(-209.9)-4(-22.02)=36.7\text{kcal}$$

HF发生反应的ΔG在相同的ΔS和任何给定的温度条件下，都比HCl发生反应的ΔG要低，所以HF可以腐蚀玻璃(主要成分是SiO_2)。

18.178 给出下列反应的焓变：

$$N_2(g)+2O_2(g)\longrightarrow 2NO_2(g)\qquad \Delta H_{298}=16.18\text{kcal}$$

$$N_2(g)+2O_2(g)\longrightarrow N_2O_4(g)\qquad \Delta H_{298}=2.31\text{kcal}$$

计算NO_2的生成焓，并判断在25℃时NO_2与N_2O_4哪个更稳定，为什么？

解答 用第二个方程减去第一个方程得

$$2NO_2 \longrightarrow N_2O_4 \qquad \Delta H_{298} = -13.87\text{kcal}$$

在低温下，$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 的值趋向于负，但在高温下是有可能为正的。因此该反应只有在低温下才可能自发进行。

第19章 化学动力学

19.1 速率方程

19.1 明确地区分化学反应速率和化学反应速率常数。

解答 反应速率$=k[A]^n[B]^m$是个跟浓度和速率常数有关的变量，速率常数k是个只跟温度有关而与浓度无关的常数。

19.2 A，B之间的反应是一个二级反应，写出A，B之间可能出现的三种二级反应的不同速率方程。

解答 按顺序为： 速率$=k[A][B]$　　速率$=k[A]^2$　　速率$=k[B]^2$

19.3 在一个催化实验中发生的化学反应 $N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ 的速率被测量为：速率$=\dfrac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}=2.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。如果不存在副反应，试分别用(a)$N_2$，(b)$H_2$表示化学反应的速率。

解答 (a)由反应式中的系数比关系：$\Delta n(N_2)=-\dfrac{1}{2}\Delta n(NH_3)$，得

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}=\frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}=1.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$$

(b)同理可得

$$-\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}=\frac{3}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}=3.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$$

19.4 分别写出在下列各情况下速率常数的单位：(a)零级反应，(b)一级反应，(c)二级反应，(d)三级反应，(e)半级反应。其中浓度单位是mol/L，时间单位是s。

解答 分别写出各种情况下的速率方程，则得到相应的k的单位：

(a)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k \qquad k\text{的单位}=\frac{[A]}{t}\text{的单位}=\frac{mol/L}{s}=mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$$

要注意$\Delta[A]$的单位与$[A]$相同，同理Δt的单位与t相同。

(b)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A] \qquad \text{或} \qquad k=-\frac{1}{[A]}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{的单位}=\left(\frac{1}{mol/L}\right)\left(\frac{mol/L}{s}\right)=s^{-1}$$

一级反应是惟一k的单位与反应物及生成物的浓度单位均无关的反应。

(c)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^2 \qquad\Bigg|\qquad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A][B]$$

$$k=\frac{1}{[A]^2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad\Bigg|\qquad k=\frac{1}{[A][B]}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{的单位}=\left(\frac{1}{(mol/L)^2}\right)\frac{mol/L}{s}=L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$

要注意k的单位取决于总反应级数，而与各反应物的反应级数情况无关。

(d)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^3 \qquad \text{或} \qquad k=-\frac{1}{[A]^3}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{的单位}=\left(\frac{1}{(mol/L)^3}\right)\left(\frac{mol/L}{s}\right)=L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$$

(e)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^{1/2} \qquad \text{或} \qquad k=-\frac{1}{[A]^{1/2}}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{的单位}=\left(\frac{1}{(mol/L)^{1/2}}\right)\left(\frac{mol/L}{s}\right)=mol^{1/2}\cdot L^{-1/2}\cdot s^{-1}$$

19.5 在下列反应中哪个反应最快（单位时间内的生成物最多），哪个反应的反应速率最大？(a) 1L容器中含A，B均为1mol；(b) 2L容器中含A，B均为2mol；(c) 0.1L容器中含

A,B 均为 0.2mol。

解答 (b)最快,因为反应物越多则单位时间内的产物也越多。(c)的反应速率最大,即单位时间内浓度的改变量最大,因为容器内反应物的浓度越大单位时间内其浓度的改变量也越大。

19.6 对于碱性溶液中进行的反应:$3BrO^- \longrightarrow BrO_3^- + 2Br^-$,在 80℃时以 $-\Delta[BrO^-]/\Delta t$ 表示的速率方程的速率常数为 $0.056L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。那么当反应速率方程用(a)$\Delta[BrO_3^-]/\Delta t$ 和(b)$\Delta[Br^-]/\Delta t$ 表示时其速率常数分别为多少?

解答 (a)BrO_3^- 生成的速率是 BrO^- 减少的速率的 1/3,即

$$\frac{0.056L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}{3} = 0.019L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

(b)同样 BrO^- 的 2/3 是

$$\frac{2(0.056L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})}{3} = 0.037L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

19.7 把五个 5.00mL 浓度为 1.0mol/L 的试剂 B 分别加入到盛有 5.00mL 试剂 A 的五个容器中,其中 A 的浓度见下表,温度为 25℃,其他条件不变,最初的反应速率也见下表。另外一组实验是改变 B 的浓度,结果也见下表。问 A,B 的反应级数各为多少?速率常数为多少?

A 的浓度 /(mol · L⁻¹)	B 的浓度 /(mol · L⁻¹)	初始速率 /(mol · L⁻¹ · s⁻¹)	A 的浓度 /(mol · L⁻¹)	B 的浓度 /(mol · L⁻¹)	初始速率 /(mol · L⁻¹ · s⁻¹)
1.0	1.0	1.2×10^{-2}	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
2.0	1.0	2.3×10^{-2}	1.0	2.0	4.8×10^{-2}
4.0	1.0	4.9×10^{-2}	1.0	4.0	1.9×10^{-1}
8.0	1.0	9.6×10^{-2}	1.0	8.0	7.6×10^{-1}
16.0	1.0	1.9×10^{-1}	1.0	16.0	3.0

解答 从表左边的数据可以看出,当其他条件不变时,初始反应速率与 A 的初始浓度成正比,故 A 的反应级数是 1。从表右边的数据中可以看出,初始反应速率与 B 的初始浓度的平方成正比,则 B 的反应级数是 2。所以总的反应级数是 3。而 k 的值可以由表中的数据代入速率方程中求得,即

$$速率 = k[A]^n[B]^m = k[A][B]^2$$

把左边的第一组数据代进去,得

$$1.2\times10^{-2} mol/L \cdot s = k(1.0mol/L)(1.0mol/L)^2$$

所以

$$k = 1.2\times10^{-2} L^2 mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

19.8 A,B 物质之间的反应可化学计量地表示成:$A+B \longrightarrow C$,在三组独立试验中其化学反应速率如表所示,求反应级数和速率常数为多少?

	初始浓度		反应时间,Δt/h	最终浓度,$[A]_f$/(mol/L)
	$[A]_0$/(mol/L)	$[B]_0$/(mol/L)		
(1)	0.1000	1.0	0.50	0.0975
(2)	0.1000	2.0	0.50	0.0900
(3)	0.0500	1.0	2.00	0.0450

解答 首先把每组试验的反应速率列表,由于每种情况下 $\Delta[A] = [A]_f - [A]_0$ 都很小,使得反应速率可以都是对每组试验全部时间而言。

	$[A]_0/(mol/L)$	$[B]_0/(mol/L)$	$\Delta[A]/(mol/L)$	$\Delta t/h$	$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\Big/(mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1})$
(1)	0.1000	1.0	−0.0025	0.50	0.0050
(2)	0.1000	2.0	−0.0100	0.50	0.0200
(3)	0.0500	1.0	−0.0050	2.00	0.0025

从表中可以看到(1)与(2)相比较时,[A]一样,(2)中的[B]为(1)的二倍。因为(2)的反应速率是(1)的 4 倍,所以 B 的反应级数是 2。

同样(1)与(3)相比较时,[B]一样,(1)中的[A]为(3)的二倍。因为(1)的反应速率是(3)的 2 倍,所以 A 的反应级数是 1。

则速率方程可表示如下:

$$\text{速率}=\frac{-\Delta[A]}{\Delta t}=k[A][B]^2$$

由任一组实验值可估算出 k 的值,我们以(1)为例,并用[A]的平均值得

$$k=\frac{-\Delta[A]/\Delta t}{[A][B]^2}=\frac{0.0050\text{mol}\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}}{(0.099\text{mol}\cdot L^{-1})(1.0\text{mol}\cdot L^{-1})^2}$$

$$=0.051L^2\cdot mol^{-2}\cdot h^{-1}=1.4\times10^{-5}L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$$

19.9 在 25℃时研究含有 0.1mol/L 吡啶的苯溶液中进行的反应:

$$\underset{A}{CH_3OH}+\underset{B}{(C_6H_5)_3CCl}\longrightarrow \underset{C}{CH_3OC(C_6H_5)_3}+HCl$$

所得的数据如下表。从表中可得出此反应符合何种速率方程?并以秒和物质的量浓度为单位表示出速率常数的平均值。

初始浓度			$\Delta t/min$	最终的$[C]/(mol/L)$
$[A]_0/(mol/L)$	$[B]_0/(mol/L)$	$[C]_0/(mol/L)$		
0.10	0.05	0.0000	25	0.0033
0.10	0.10	0.0000	15.0	0.0039
0.20	0.10	0.0000	7.5	0.0077

解 初始反应速率($L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$)的平均值为

0.0033/25=0.000132　　0.0039/15=0.00026　　0.0077/7.5=0.00103

当[B]增加一倍时,反应速率也增加一倍,所以 B 的反应级数是 1。当[A]增加一倍时,反应速率增加 4 倍,所以 A 的反应级数是 2。

$$\text{速率}=k[A]^2[B]$$

	(1)	(2)	(3)
$k=\frac{\text{速率}}{[A]^2[B]}$	$\frac{0.000132}{(0.10)^2(0.05)}$	$\frac{0.00026}{(0.10)^2(0.10)}$	$\frac{0.00103}{(0.20)^2(0.10)}$
k	0.264	0.26	0.258

则反应速率的平均值为 $0.26L^2\cdot mol^{-2}\cdot min^{-1}$或 $4.3\times10^{-3}L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$。

19.10 化学反应:$2NO(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons 2NOCl$ 是在−10℃下进行的,所得数据如下:

组	初始浓度/(mol/L)		NOCl 的初始生成
	NO	Cl_2	速率/$(mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1})$
1	0.10	0.10	0.18
2	0.10	0.20	0.35
3	0.20	0.20	1.45

则相对于 NO 和 Cl_2 的反应级数分别为多少?

解答 当 Cl_2 的浓度增加一倍而 NO 的浓度不变时(如 1 与 2 相比较),初始反应速率增加一倍,所以相对于 Cl_2 的反应级数是 1。当 NO 的浓度增加一倍时(如 2 与 3 相比较),初始反应速率增加 4 倍,所以相对于 NO 的反应级数是 2。

19.11 见题 19.10 中的数据,在 -10℃时此反应的速率常数是多少?

解答 速率 $=k[NO]^2[Cl_2]=k(0.10)(0.10)^2=0.18\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ $k=180L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$

19.12 在碱性溶液中乙酸甲酯水解反应:$CH_3COOCH_3+OH^- \longrightarrow CH_3COO^-+CH_3OH$,符合速率方程:速率 $=k[CH_3COOCH_3][OH^-]$,在 25℃时 $k=0.137\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。若一反应混合物中乙酸甲酯的初始浓度一定,$OH^-$ 的浓度为 0.050mol/L,则在 25℃时乙酸甲酯水解 50%需多少时间?

解答 初始反应速率 $=(0.137L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})(0.050mol \cdot L^{-1})^2=3.4\times10^{-4} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

则
$$t=\frac{0.050(0.050mol \cdot L^{-1})}{3.4\times10^{-4} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}=7.4s$$

(此题假设当有一部分反应物反应时,初始反应速率变化不大。)

19.13 化学反应:$A+2B \longrightarrow C+2D$ 进行三次。在第二次反应中 A 的初始浓度及初始反应速率都是第一次反应的二倍;在第三次反应中各反应物的浓度都是第一次反应的二倍,初始反应速率也是第一次反应的二倍。则各反应物的反应级数分别为多少?

解答 从第一句话中可以推断出 A 的反应级数是 1;又因为反应物的浓度都增加一倍时,初始反应速率也只增加一倍,所以 B 的浓度对反应速率没有影响,即 B 的反应级数是 0。

19.14 在一化学池中进行病毒灭活试验,发现此灭活过程对病毒的浓度来说是一个一级反应,在初始时发现病毒灭活率为每分钟 2.0%,试估算此灭活过程的速率常数是多少?

解答 由一级反应的速率方程得

$$k=-\frac{\Delta[A]}{[A]}\frac{1}{\Delta t}$$

由式中可以看出只需用浓度的比值,$-\Delta[A]/[A]$。当 $\Delta t=1min=60s$ 时其为 0.020。在[A]值变化不大时可用此式来表示初始反应速率,则

$$k=\frac{0.020}{60s}=3.3\times10^{-4}s^{-1}$$

19.15 下面的化学反应是在水溶液中进行的,其中配合物的浓度为 0.100mol/L:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}+H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}+Cl^-$$

解释为什么在这种情况下可以用$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$来判断反应的级数,而不能用水?通过适当的计算来说明。

解答 这是一个假一级反应。不管配位离子的反应程度如何,水的浓度变化总是很小的,因此不可能确定相对于水的反应级数。定量地看,水的浓度大约为 55.5mol/L,即使此反应进行完全,水的浓度也不会低于 55.4mol/L,而低于 0.2%的变化不足以确定水的浓度如何影响反应速率。

19.16 某反应 $A+B \longrightarrow C$ 中,各反应物的反应级数均为 1,速率常数 $k=1.0\times10^{-2}L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。如果反应物的初始浓度均为 0.100mol/L,计算 100s 后 A 的浓度。

解答 因为在整个过程中,A,B 两反应物的浓度均一样,所以此反应可以看成是一个简单的二级反应。则

$$\frac{1}{[A]}=kt+\frac{1}{[A_0]}=\frac{1.0\times10^{-2}L}{mol \cdot s}(100s)+\frac{1L}{0.100mol}=11L/mol$$

$$[A]=0.091mol \cdot L^{-1}$$

19.17 对于某一反应:$A+B \longrightarrow$ 产物,每个反应物的反应级数均为 1,$k=5.0\times10^{-3}L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。如果 A,B 的初始浓度分别为 0.100mol/L 和 6.00mol/L 时,计算 100s 后 A 的浓度。可以进行近似。

解答 因为 B 的初始浓度为 6.00mol/L,而且在整个过程中都不会低于 5.9mol/L,所以可把 B 的浓度看成是一个常数。那么速率方程就可以写成:速率 $=6.00k[A]$。

把 6.00k 看成为 k'，则

$$\log[A]=\log[A_0]-6.00kt/2.30$$

$$\log[A]=-1.00-\frac{(3.0\times10^{-2})(100)}{2.30}=-1.00-1.304=-2.30$$

$$[A]=5.0\times10^{-3}\,mol/L$$

19.18 对于 1mol 反应物生成 1mol 产物的反应，请说明表 19.1 左右表达式的一致性。

解答 对于反应：$A \longrightarrow X$，在任一时刻 X 的浓度均等于 A 所反应的浓度，也即 $[X]=[A_0]-[A]$，移项得 $[A]=[A_0]-[X]$。用 $[A_0]-[X]$ 替代 $[A]$ 则得到关于 $[X]$ 的方程。

表 19.1 浓度为时间的函数

A 的级数(n)	以反应物浓度表示的速率方程	以产物浓度表示的速率方程	k 的单位
0	$[A_0]-[A]=kt$	$[X]=kt$	$mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$
1	$\log[A_0]-\log[A]=\frac{kt}{2.30}$ 或 $2.30\log\frac{[A]}{[A_0]}=-kt$	$\log[A_0]-\log([A_0]-[X])=\frac{kt}{2.30}$ 或 $2.30\log\frac{[A_0]-[X]}{[A_0]}=-kt$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A_0]}=kt$	$\frac{1}{[A_0]-[X]}-\frac{1}{[A_0]}=kt$	$L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$
3	$\frac{1}{[A]^2}-\frac{1}{[A_0]^2}=2kt$	$\frac{1}{([A_0]-[X])^2}-\frac{1}{[A_0]^2}=2kt$	$L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$

注：速率 $=k[A]^n$；$[A]=$ 时间 t(s) 时反应物的浓度；$[A_0]=$ 反应物的初始浓度；$[X]=$ 时间 t(s) 时产物的浓度。

19.19 在 326℃下，1,3-丁二烯聚合反应的化学方程式为：$2C_4H_6(g) \longrightarrow C_8H_{12}(g)$。某一反应中 C_4H_6 的初始压力为 632.0torr，试由下列数据确定此反应的反应级数和速率常数为多少？

时间/min	总压/torr	时间/min	总压/torr
0.00	632.0	24.55	546.8
3.25	618.5	42.50	509.3
12.18	584.2	68.05	474.6

解答 总压力等于 C_4H_6 和 C_8H_{12} 的分压之和，每产生 1mol C_8H_{12} 要消耗 2mol C_4H_6。因此，每生成 1mol C_8H_{12} 气体总物质的量就减少 1mol。又因为各气体的分压与其物质的量成正比，则总压力减少的量等于所生成的 C_8H_{12} 的分压量。即

$$P(C_8H_{12})=P_0-P_{总}$$

由 Dalton 分压定律得

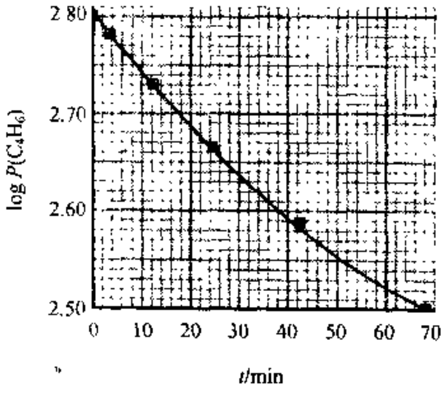
$$P(C_4H_6)=P_{总}-P(C_8H_{12})$$

把压力值列表如下：

t/min	$P_{总}$/torr	$P(C_8H_{12})$	$P(C_4H_6)$	$\log P(C_4H_6)$	$\frac{1/P(C_4H_6)}{torr^{-1}}$
0.00	632.0	0.0	632.0	2.801	1.58×10^{-3}
3.25	618.5	13.5	605.0	2.782	1.65×10^{-3}
12.18	584.2	47.8	536.4	2.730	1.86×10^{-3}
24.55	546.8	85.2	461.6	2.664	2.17×10^{-3}
42.50	509.3	122.7	386.6	2.587	2.59×10^{-3}
68.05	474.6	157.4	317.2	2.502	3.15×10^{-3}

以 $\log P$-t 画图(图 19.1(a)),得不到直线。而以 $1/P$-t 画图(图 19.1(b)),得到直线,所以此反应为二级反应。其速率常数 k 可由表 19.1 中的公式估算出:

$$\frac{1}{P}=kt+\frac{1}{P_0}$$



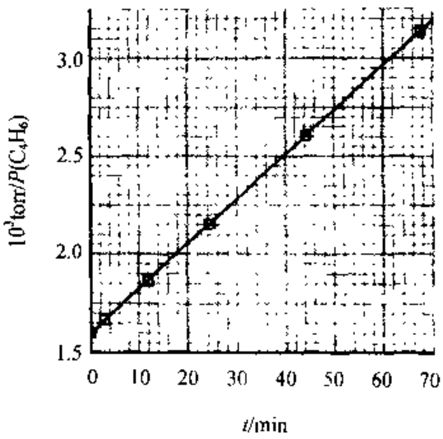


图 19.1

如把直线表示成:$y=mx+b$,则其斜率就等于 k,即

$$k=\frac{(3.00-1.58)\times10^{-3}\,\text{torr}^{-1}}{(60.0-0.00)\text{min}}=2.37\times10^{-5}\,\text{torr}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

19.20 试由下表中的数据确定 N_2O_5 分解反应的反应级数和速率常数值为多少?

t/min	$P(N_2O_5)$/torr	t/min	$P(N_2O_5)$/torr
1.83	0.826	79.50	0.372
16.33	0.708	109.66	0.277
38.50	0.562	149.80	0.184
61.17	0.449		

解答

t/min	P/torr	$\log P$	t/min	P/torr	$\log P$
1.83	0.826	−0.0830	79.50	0.372	−0.429
16.33	0.708	−0.150	109.66	0.277	−0.558
38.50	0.562	−0.250	149.80	0.184	−0.735
61.17	0.449	−0.348			

此反应为一级反应,因为以 $\log P$-t 画图(图 19.2),得到一形如 $y=mx+b$ 的直线。

$$\log P=-\frac{k}{2.30}t+\log P_0$$

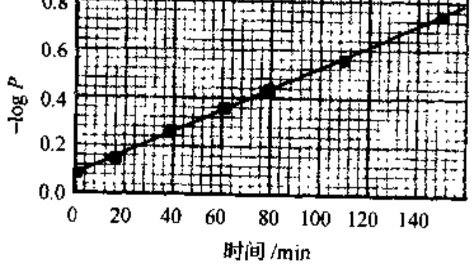


图 19.2

从图中可以得到 y 的截距为 -0.800,其等于 $\log P_0$

$$P_0 = \text{antilog}^{1)}(-0.800) = 0.158\text{torr}$$

直线的斜率为

$$\frac{(-0.800)-(-0.100)}{164.0-4.5} = -4.39\times 10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

则
$$k = -2.30(\text{斜率}) = 1.01\times 10^{-2}\,\text{min}^{-1}$$

19.21 化学反应：$CCl_3CO_2H(aq) \longrightarrow CO_2 + CHCl_3$ 是在 70℃下进行的，试由下表中的数据确定此反应的反应级数和速率常数值为多少？

时间/h	CCl_3CO_2H 浓度 mol/L	时间/h	CCl_3CO_2H 浓度 mol/L
0.00	0.10000	3.00	0.08314
1.00	0.09403	4.00	0.07817
2.00	0.08842	5.00	0.07351

解答

t/h	浓度/(mol/L)	log 浓度
0.000	0.10000	−1.000
1.000	0.09403	−1.027
2.000	0.08842	−1.053
3.000	0.08314	−1.080
4.000	0.07817	−1.107
5.000	0.07351	−1.134

因为浓度的对数与时间成正比(图 19.3)，则此反应为一级反应(见题 19.20)。其速率常数为

$$k = -2.30(\text{斜率}) = -2.30\left(\frac{1.14-1.00}{5.25-0.00}\right) = -0.061\text{h}^{-1}$$

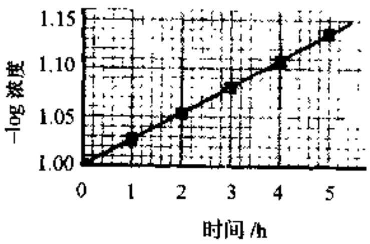


图 19.3

19.22 对于溶液中由反应物 A 生成产物的反应，观察到下列表中的数据，确定此反应的反应级数和速率常数值为多少？

t/min	[A]	t/min	[A]
0.0	0.583	18.0	0.170
9.0	0.343	20.0	0.133
12.0	0.257	24.0	0.118
14.0	0.223	30.0	0.079

1) 表示反对数。

解

t/min	[A]	log[A]
0.0	0.583	−0.234
9.0	0.343	−0.465
12.0	0.257	−0.590
14.0	0.223	−0.652
18.0	0.170	−0.770
20.0	0.133	−0.876
24.0	0.118	−0.928
30.0	0.079	−1.10

从图19.4可以看出此反应为一级反应。注意 y 的截矩约为−0.200，在 $t=0$ 时其不必一定等于 log[A]的值。

$$\text{斜率}=-\frac{k}{2.30}=-0.029 \qquad k=(2.30)(0.029)=0.067\text{min}^{-1}$$

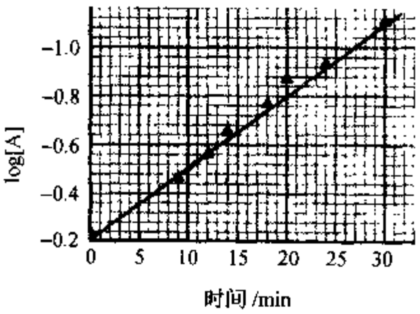


图 19.4

19.23 某一反应 A ⟶ C+D 中 A 的初始浓度为 0.010mol/L，100s 后 A 的浓度为 0.0010mol/L。已知此反应的速率常数值为 9.0，试求此反应的反应级数。

解 把题中的数值代入到表19.1中，看其符合哪个公式：

反应级数	表中的速率方程	数据验证
一级	$\log\frac{[A]}{[A_0]}=-\frac{kt}{2.30}$	$\log\frac{10^{-3}}{10^{-2}}\neq-\frac{9.0(100)}{2.30}$
二级	$\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A_0]}=kt$	$\frac{1}{10^{-3}}-\frac{1}{10^{-2}}=9.0(100)$
三级	$\frac{1}{[A]^2}-\frac{1}{[A_0]^2}=2kt$	$\frac{1}{10^{-6}}-\frac{1}{10^{-4}}\neq 9.0(100)(2)$
0	$[A]-[A_0]=kt$	$10^{-3}-10^{-2}\neq 9.0(100)$

可以看出其只符合二级反应的公式，所以为二级反应。

19.24 对于化学反应：A $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ 产物，其相关数据见下表，试求此反应的 k 值。

时间/min	[A]	时间/min	[A]
0.0	0.100	2.0	0.080
1.0	0.090	3.0	0.070

解

t/min	[A]	[A]−[A₀]
0.0	0.100	0.000
1.0	0.090	−0.010
2.0	0.080	−0.020
3.0	0.070	−0.030

从表中的数据可以看出$[A]-[A_0]$与t成正比，所以此反应为零级反应且$k=0.010\text{mol/L}\cdot\text{min}$。

19.25 用某一反应的相关数据绘图，并由直线的斜率计算出其反应级数和速率常数值。

时间/min	[反应物]	时间/min	[反应物]
0.00	0.500	15.00	0.236
5.00	0.389	20.00	0.184
10.00	0.303	25.00	0.143

解

t/min	浓度	log 浓度
0.00	0.500	−0.301
5.00	0.389	−0.410
10.00	0.303	−0.519
15.00	0.236	−0.627
20.00	0.184	−0.735
25.00	0.143	−0.845

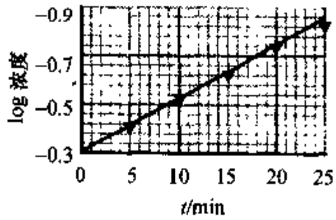


图 19.5

从图 19.5 可得

$$\text{斜率}=-\frac{0.845-0.301}{25.00-0.00}=-0.0218\text{min}^{-1}$$

所以此反应为一级反应

$$k=-2.30(\text{斜率})=-2.30(-0.0218\text{min}^{-1})=0.0500\text{min}^{-1}$$

19.26 在 25℃ 时，二级反应：$I^- + ClO^- \longrightarrow IO^- + Cl^-$ 的速率常数等于 0.0606 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。如果各反应物的初始浓度均为 3.50×10^{-3}mol/L，计算 300s 后各物质的浓度。

解 因为两反应物在初始时及整个过程中浓度均相同，所以此反应可以看成是一个简单的二级反应，则

$$k=0.0606\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\qquad [B_0]=[A_0]=3.50\times10^{-3}\text{mol/L}$$

$$\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A_0]}=kt$$

$$\frac{1}{[A]}-\frac{1}{3.5\times10^{-3}}=(0.0606)(300)=18.18$$

$$\frac{1}{[A]}=18.18+285.7=303.9$$

$$[A]=3.29\times10^{-3}\text{mol/L}=[B]$$

19.27 物质 A 的反应符合一级反应且 $k=5.0\times10^{-5}\text{s}^{-1}$，则(a)如果 A 的初始浓度为 1.00mol/L，则初始反应速率是多少？(b)1.00h 后其反应速率是多少？

解 (a) 速率$=k[A]=(5.0\times10^{-5}\text{s}^{-1})(1.00\text{mol/L})=5.0\times10^{-5}\text{h}$

(b) $2.30\log\frac{[A]}{[A_0]}=-kt=-(5.0\times10^{-5}\text{s}^{-1})(3600\text{s})=-0.18$

$\log\frac{[A]}{[A_0]}=-0.0783\quad [A]=0.835\text{mol/L}$

速率$=k[A]=(5.0\times10^{-5}\text{s}^{-1})(0.835\text{mol/L})=4.2\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

19.28 对于非平衡反应：A+B⟶产物，A，B的反应级数分别为1和2。如果分别把A，B各1.0mol加入到1.0L容器中，则初始反应速率为1.0×10^{-2}mol/L·s。试求反应物的一半转化为产物时的反应速率为多少？

解 速率$=k[A][B]^2$

$$1.0\times10^{-2}\text{mol/L}\cdot\text{s}=k(1.0\text{mol/L})^3\qquad k=1.0\times10^{-2}\text{L}^2/\text{mol}^2\cdot\text{s}$$

$$\text{速率}_2=(1.0\times10^{-2}\text{L}^2/\text{mol}^2\cdot\text{s})(0.50\text{mol/L})^3=1.2\times10^{-3}\text{mol/L}\cdot\text{s}$$

19.29 在25℃时，二级反应：$I^-+ClO^-\longrightarrow IO^-+Cl^-$的速率常数等于$0.0606\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。如果$I^-$和$ClO^-$的初始浓度分别为1.0mol/L和$5.0\times10^{-4}$mol/L，试说明还需要什么条件来确定300s后$ClO^-$的浓度？

解 还须知道速率方程的表达式，在此问题中可由下面三个方程中选择：

$$\text{速率}=k[I^-][ClO^-]\quad\text{或}\quad\text{速率}=k[I^-]^2\quad\text{或}\quad\text{速率}=k[ClO^-]^2$$

19.30 对于下面的平衡反应：

$$PtCl_4^{2-}+H_2O\rightleftharpoons Pt(H_2O)Cl_3^-+Cl^-$$

已知在25℃，离子强度为0.3时：

$$-\frac{\Delta[PtCl_4^{2-}]}{\Delta t}=(3.9\times10^{-5}\text{s}^{-1})[PtCl_4^{2-}]$$
$$-(2.1\times10^{-3}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})[Pt(H_2O)Cl_3^-][Cl^-]$$

则在此条件下Cl^-与Pt(Ⅱ)配位反应的第四级稳定常数k_4'是多少(此反应的逆反应的表观平衡常数上面已给出)？

解 平衡时 $\dfrac{\Delta[PtCl_4^{2-}]}{\Delta t}=0$

所以 $(3.9\times10^{-5}\text{s}^{-1})[PtCl_4^{2-}]=(2.1\times10^{-3}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})[Pt(H_2O)Cl_3^-][Cl^-]$

$$k_4'=\frac{[PtCl_4^{2-}]}{[Pt(H_2O)Cl_3^-][Cl^-]}=\frac{2.1\times10^{-3}}{3.9\times10^{-5}}=54$$

19.31 乙酸酐与乙醇酯化反应可用下面的化学平衡来表示：

$$\underset{A}{(CH_3CO)_2O}+\underset{B}{C_2H_5OH}\longrightarrow CH_3COOC_2H_5+CH_3COOH$$

当此反应在正己烷的稀溶液中进行时，速率方程可表示成：速率$=k[A][B]$；当此反应以乙醇为溶剂时，速率方程可表示成：速率$=k[A]$(二者的k值不相同)。解释为什么二者的表观反应级数不同。

解 当溶剂作为反应物时，因其浓度很大所以在整个反应过程中基本不变。因此只有当用别的溶剂时，乙醇作为溶质参与反应才能用其浓度来表达速率方程。

19.32 Fe^{2+}与螯合剂吡啶(简写为dipy)的配位平衡反应式为

$$Fe^{2+}+3\text{吡啶}\longrightarrow Fe(\text{吡啶})_3^{2+}$$

在25℃时其正向反应的速率为

$$(1.45\times10^{13}\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})[Fe^{2+}][\text{吡啶}]^3$$

逆向反应速率为

$$(1.22\times10^{-4}\text{s}^{-1})[Fe(\text{吡啶})_3^{2+}]$$

求配位反应的稳定常数K_s为多少？

解 如果某反应是可逆的，则平衡时其正反两方向的反应速率相等，因为此时所有物质的浓度均保持不变。即

$$\text{正向反应速率}=\text{逆向反应速率}$$

$$(1.45\times10^{13}\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})[Fe^{2+}][\text{吡啶}]^3=(1.22\times10^{-4}\text{s}^{-1})[Fe(\text{吡啶})_3^{2+}]$$

解之得

$$K_s=\frac{[Fe(\text{吡啶})_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][\text{吡啶}]^3}=\frac{1.45\times10^{13}}{1.22\times10^{-4}}=1.19\times10^{17}$$

19.33 二环己烷同时进行两个平行的一级反应。在730K时，生成环己烯反应的速率常数为

$1.26\times10^{-4}\mathrm{s}^{-1}$，生成甲基环戊烯反应的速率常数为 $3.8\times10^{-5}\mathrm{s}^{-1}$。则在此条件下两生成物所占的百分率各为多少?

解 环己烯所占的百分率为

$$\frac{1.26\times10^{-4}\mathrm{s}^{-1}}{(1.26\times10^{-4}\mathrm{s}^{-1})+(3.8\times10^{-5}\mathrm{s}^{-1})}=77\%$$

因此甲基环戊烯所占的百分率为 23%。

19.34 运用微积分知识，由相应的速率方程推导出表 19.1 中的结论。

解 已知反应的速率等于 $-d[\mathrm{A}]/dt$。因此

零级	一级	二级	三级
$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=k$	$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=k[\mathrm{A}]$	$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=k[\mathrm{A}]^2$	$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=k[\mathrm{A}]^3$
$d[\mathrm{A}]=-kdt$	$-\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}=kdt$	$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2}=-kdt$	$-\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^3}=-kdt$
$[\mathrm{A}]-[\mathrm{A}_0]=-kt$	$\ln[\mathrm{A}]-\ln[\mathrm{A}_0]=-kt$	$-\frac{1}{[\mathrm{A}]}+\frac{1}{[\mathrm{A}_0]}=-kt$	$\frac{1}{-2[\mathrm{A}]^2}+\frac{1}{-2[\mathrm{A}_0]^2}=-kt$
$[\mathrm{A}_0]-[\mathrm{A}]=kt$	$2.30\log\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}_0]}=-kt$	$\frac{1}{[\mathrm{A}]}-\frac{1}{[\mathrm{A}_0]}=kt$	$\frac{1}{[\mathrm{A}]^2}-\frac{1}{[\mathrm{A}_0]^2}=2kt$

19.35 某一反应 $\mathrm{A}+\mathrm{B}\longrightarrow\mathrm{C}$ 中各反应物的反应级数均为 1，速率常数 $k=1.0\times10^{-3}\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。如果 A，B 的初始浓度分别为 0.100mol/L 和 0.200mol/L 时，运用微积分计算 100s 后 A 剩余的浓度为多少?

解

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt}=k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

设

$$[\mathrm{C}]=x$$

则

$$[\mathrm{A}]=0.100-x\qquad[\mathrm{B}]=0.200-x$$

$$\frac{dx}{(0.100-x)(0.200-x)}=kdt$$

此式可用分步积分解出，查积分表有公式

$$\frac{1}{ad-bc}\left(\ln\frac{c+dx}{a+bx}-\ln\frac{c}{a}\right)=kt$$

代入并解之得

$$\frac{1}{(-0.100+0.200)\mathrm{mol/L}}\left(\ln\frac{0.200-x}{0.100-x}-\ln\frac{0.200}{0.100}\right)=(1.0\times10^{-3}\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1})(100\mathrm{s})$$

$$10.0\ln\left(\frac{0.200-x}{0.100-x}-\ln2.00\right)=0.10$$

$$\ln\frac{0.200-x}{0.100-x}-0.693=0.010$$

$$\ln\frac{0.200-x}{0.100-x}=0.703$$

$$\frac{0.200-x}{0.100-x}=2.02$$

$$x=0.002\mathrm{mol/L}$$

19.2 半衰期

19.36 某一水溶液中进行的一级反应，反应速率太快，甚至不能用按照半衰期最小要求为 2.0ns 的程序进行测量。求这一反应的最小速率常数值为多少?

解

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{2.0\times10^{-9}\mathrm{s}}=3.5\times10^{8}\mathrm{s}^{-1}$$

19.37 某一级反应的半衰期为 2.50h，求这一反应的速率常数为多少?

解答
$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{2.50\text{h}}\left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}}\right)=7.70\times10^{-5}\text{s}^{-1}$$

19.38 某一级反应的速率常数为 $k=7.1\times10^{-5}\text{s}^{-1}$，求这一反应的半衰期为多少？

解答
$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k}=\frac{0.693}{7.1\times10^{-5}\text{s}^{-1}}=9.8\times10^{3}\text{s}=2.7\text{h}$$

19.39 在酸性溶液中蔗糖分解成葡萄糖和果糖的反应符合一级反应，25℃时半衰期为 3.33h，那么 9.00h 后蔗糖剩余的百分率为多少？

解答 在任一时刻，蔗糖剩余的百分率均为[A]/[A₀]。则

$$2.30\log\frac{[A]}{[A_0]}=-kt=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t=-\left(\frac{0.693}{3.33\text{h}}\right)(9.00\text{h})$$

$$\log\frac{[A]}{[A_0]}=-0.814$$

$$\frac{[A]}{[A_0]}=0.153$$

剩余百分率=0.153

19.40 环丁烷异构反应生成丁二烯为一级反应，153℃时其 $k=3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}$，则在此温度下转化率为 40%时需多长时间？

解答
$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k}=\frac{0.693}{3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}}=2.1\times10^{3}\text{s}$$

$$-2.303\log\frac{C}{C_0}=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t$$

转化率为 40%也即还剩余 60%，则

$$2.303\log(0.60)=-(3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1})t\qquad t=(1.55\times10^{3}\text{s})\left(\frac{1\text{min}}{60\text{s}}\right)=26\text{min}$$

19.41 $(CH_3)_2N_2$的分解反应是一级反应：

$$(CH_3)N_2(g)\longrightarrow N_2(g)+C_2H_6(g)$$

300℃时在 200mL 烧瓶中进行分解反应的相关数据见下表：

时间/min	总压/torr
0	36.2
15	42.4
30	46.5
48	53.1
75	59.3

求此反应的速率常数和半衰期为多少？

解答 可以看出每分解 1mol$(CH_3)_2N_2$，就有 2mol 气态产物生成。因为当温度和体积一定时，气体的压力只跟物质的量成正比，所以随着反应的进行烧瓶中的气体总压力逐渐增大，而压力增加值就等于 N_2或 C_2H_6的分压值。又因为此反应是一级反应，所以以 N_2的压力（也即浓度）表示的速率方程式为（见表 19.1）

$$\log\frac{P_0-P_{N_2}}{P_0}=-\frac{k}{2.30}t$$

以对数值-时间画图，得直线的斜率为 $-5.67\times10^{-3}\text{min}^{-1}$，而其等于 $-k/2.30$，则 $k=1.30\times10^{-2}\text{min}^{-1}$。又由 $0.693/k=t_{1/2}$，可得 $t_{1/2}=53.3\text{min}$。

19.42 SO_2Cl_2分解成 SO_2和 Cl_2的反应是一级反应，当 1.0L 容器装入 0.10mol $SO_2Cl_2(g)$加热到 600K 时，相关数据见表：

时间/h	压力/atm	时间/h	压力/atm
0.0	4.91	4.0	7.31
1.0	5.58	8.0	8.54
2.0	6.32	16.0	9.50

求 (a) 600K 时这一分解反应的速率常数；(b) 半衰期为多少？(c) 20min 后容器内的气体压力为多少？

解答

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$

$$P(SO_2) = P_{总} - P_0 \qquad P(SO_2Cl_2) = P_{总} - 2P(SO_2)$$

t/h	$P_{总}$	$P(SO_2)$	$P(SO_2Cl_2)$	$\log P(SO_2Cl_2)$
0.0	4.91	0.00	4.91	0.691
1.0	5.58	0.67	4.24	0.627
2.0	6.32	1.41	3.50	0.544
4.0	7.31	2.40	2.51	0.400
8.0	8.54	3.63	1.28	0.107
16.0	9.50	4.59	0.32	−0.495

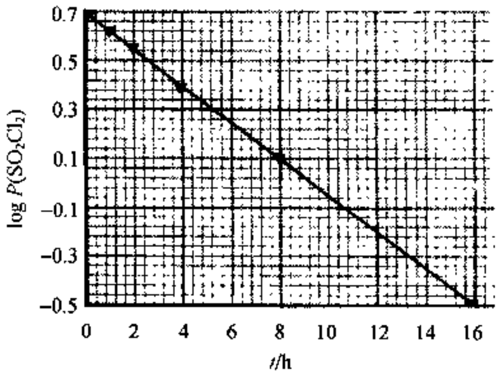


图 19.6

从图 19.6 可得

$$斜率 = \frac{-0.50-0.70}{16.0-0.0} = -0.075$$

(a) $k = -2.30(斜率) = -2.30(-0.075\text{h}^{-1}) = 0.17\text{h}^{-1}$

(b) $t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.17\text{h}^{-1}} = 4.1\text{h}$

(c) $\log\frac{P}{P_0} = -\frac{(0.17\text{h}^{-1})(0.33\text{h})}{2.30} = -0.024$

$P = P_0(0.945) = 4.6\text{atm}$

$P_{总} = (4.91\text{atm}) + (4.91-4.6)\text{atm} = 5.2\text{atm}$

20.0h 后　　$\log\frac{P}{P_0} = -\frac{(0.17\text{h}^{-1})(20.0\text{h})}{2.30} = -1.478$

$\frac{P}{P_0} = 0.0332 \qquad P = 0.0332(4.91) = 0.16\text{atm}$

$P_{总} = (4.91\text{atm}) + (4.91-0.16)\text{atm} = 9.66\text{atm}$

19.43 对于题 19.14 所描述的过程，病毒的失活率分别为 (a)50%和(b)75% 时，所需的时间各为多少？

解答 因为在整个过程中[A]的改变量很大，所以这里不能再用题 19.14 中的方法。

(a) 失活率为 50%的时间也即半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}} = 2.1\times10^3\text{s} = 35\text{min}$$

(b) 失活率为 75%，也即[A]/[A]₀为 0.25，则

$$t = -\frac{2.303\log\frac{[A]}{[A]_0}}{k} = -\frac{2.303\log 0.25}{3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}} = 4.2\times10^3\text{s} = 70\text{min}$$

此题的另一种解法是使用两次半衰期。因为不论初始浓度为多少，病素的一半失活时需要

35min，而病毒从 50%减少到 25%时又需要一个半衰期。所以总的时间为两个半衰期，也即 70min。

同理，从初始浓度减少到 1/8 时需三个半衰期；减少到 1/16 时需四个半衰期；依次类推。不过此方法只适用于一级反应。

19.44 糖在酶的作用下发酵，从初始浓度 0.12mol/L 降到 0.06mol/L 需 10h，降到 0.03mol/L 需 20h，此反应的反应级数和速率常数为多少？

解答 本题与 19.43 题类似。因为时间增加一倍时，反应物的浓度也减少一倍，所以为一级反应。速率常数可由半衰期的公式求得

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{10\text{h}}=6.9\times10^{-2}\text{h}^{-1}=\frac{6.9\times10^{-2}\text{h}^{-1}}{3.6\times10^{3}\text{s}\cdot\text{h}^{-1}}=1.9\times10^{-5}\text{s}^{-1}$$

19.45 某二级反应的速率常数为 $8.00\times10^{-5}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$，反应物的浓度从 1.00mol/L 降到 0.500mol/L 需多长时间？从 0.500mol/L 降到 0.250mol/L 又需多长时间？并解释为什么半衰期法一般不适用于二级反应。

解答

$$\frac{1}{[\text{A}]}-\frac{1}{[\text{A}_0]}=kt$$

$$2.00-1.00=(8.00\times10^{-5})t \qquad t=\frac{1.00}{8.00\times10^{-5}}=1.25\times10^{4}\text{min}$$

$$4.00-2.00=(8.00\times10^{-5})t \qquad t=\frac{2.00}{8.00\times10^{-5}}=2.50\times10^{4}\text{min}$$

对于二级反应，跟一级反应不一样的是其半衰期的多少取决于反应物的初始浓度，所以二级反应一般不用半衰期法。

19.3 碰撞理论

19.46 单位时间单位体积内分子碰撞的次数符合公式：$Z=2(n')^2\sigma^2\sqrt{\pi RT/M}$，求出 Z 的单位。

解答 设 n'=每立方厘米的分子数，则

$$Z\propto(n')^2\sigma^2\sqrt{RT/M}$$

$$\left(\frac{1}{\text{cm}^3}\right)^2(\text{cm})^2\sqrt{\left(\frac{\text{erg}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(\text{K})\Big/\frac{\text{g}}{\text{mol}}}=\frac{1}{\text{cm}^4}\sqrt{\frac{\text{erg}}{\text{g}}}=\frac{1}{\text{cm}^4}\sqrt{\left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)^2}=\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

19.47 计算出 0℃ 下每秒钟每立方厘米压力为 1.0atm 的氢气分子的碰撞次数

解答 运用 19.46 题中的公式，首先求出每立方厘米的分子数

$$n'=Nn=N\frac{PV}{RT}=\frac{(6.02\times10^{23}\text{个分子/mol})(1.00\text{atm})(0.00100\text{ L})}{(0.0821\text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\text{K})}=2.69\times10^{19}\text{个分子}$$

从 Van der Waals 常数 $b=26.2\text{cm}^3/\text{mol}$(见表 13.1)可求出氢分子的 σ 值。

$$V_M=\frac{b}{4}=\frac{26.6\text{cm}^3/\text{mol}}{4}=6.65\text{cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{\text{体积}}{\text{分子数}}=\frac{V_M}{N}=\frac{6.65\text{cm}^3/\text{mol}}{6.02\times10^{23}\text{分子/mol}}=\frac{1.10\times10^{-23}\text{cm}^3}{1\text{个分子}}$$

因为圆的体积 $V=\frac{4}{3}\pi r^3$，且分子的半径为 $\sigma/2$，则

$$V=\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3=\frac{\pi\sigma^3}{6} \qquad \sigma=\sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}=\sqrt[3]{\frac{6(1.10\times10^{-23})\text{cm}^3}{3.14}}=2.76\times10^{-8}\text{cm}$$

$$Z=2(2.69\times10^{19})^2(2.76\times10^{-8})^2\sqrt{\frac{3.14(8.31\times10^7)(273)}{2.01}}=2.08\times10^{29}(\text{次碰撞})\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

19.48 用三个并列的火车轨道运送宽度为 14 英尺的火车，最外面的两个轨道的中心间的距离最少须为多少？由此解释为什么一个分子的有效碰撞直径为 2σ。

解答 最少须为 28 英尺。因一个分子两边的空隙均为 σ。

19.49 气态分子 A 如果获得一临界能量，进行单分子分解过程分解为 C。这一获得能量的 A 分子，也即活化分子 A^*，可由两个普通的 A 分子碰撞得到。这一过程的逆过程为双分子的去活化，是 A^* 与普通的 A 分子碰撞的结果。(a)写出上述各过程的化学反

应式及速率方程；(b)假设在所有过程中 A^* 产生与减少的速率相等，则写出由[A]和各级速率常数表示的C形成的速率方程；(c)在生成C的过程中，在低压和高压时A的反应级数分别近似为多少？

解 (a) (1)活化过程：

$$A+A \longrightarrow A^* + A \qquad \frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}=k_1[A]^2$$

(2)去活过程：

$$A^* + A \longrightarrow A+A \qquad -\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}=k_2[A^*][A]$$

(3)反应过程：

$$A^* \longrightarrow C \qquad -\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}=k_3[A^*]$$

(b)在三个过程中均出现 A^*，则$[A^*]$的改变量可由三个过程相加得到

$$\left(\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}\right)_{净}=k_1[A]^2-k_2[A^*][A]-k_3[A^*]$$

从假设的条件可知，$[A^*]$的改变量为0，也即等式右边等于0，即

$$k_1[A]^2-k_2[A^*][A]-k_3[A^*]=0 \qquad 或 \qquad [A^*]=\frac{k_1[A]^2}{k_3+k_2[A]}$$

把这一结果代入到过程(3)中，并注意到在此过程中$-\Delta[A^*]=\Delta[C]$，则

$$(4) \qquad \frac{\Delta[C]}{\Delta t}=\frac{k_3k_1[A]^2}{k_3+k_2[A]}$$

由此可见，生成C的反应在动力学上是一个复杂的反应，没有简单的反应级数。

(c)在低压时(也即[A]很小)，等式(4)右边的分母中 k[A]可忽略不计，则

$$\frac{\Delta[C]}{\Delta t}=\frac{k_3k_1[A]^2}{k_3}=k_1[A]^2$$

此为二级反应，速率常数为 k_1。相反在高压时，等式(4)右边的分母中 k_3 可忽略不计，则

$$\frac{\Delta[C]}{\Delta t}=\frac{k_3k_1[A]^2}{k_2[A]}=\frac{k_3k_1}{k_2}[A]$$

此为一级反应，速率常数为 k_3k_1/k_2。

此题中描述了速控步这一概念。比较熟悉的事例是用桶运水，即装满水的桶在运水员间依次传递，直到目的地。在这一过程中，总的运水速率不可能大于其中最慢的一步。本题中当[A]较小时第(1)步最慢，当[A]较大时第(3)步最慢。且第(1)步与[A]的平方成正比，比第(3)步对压力更敏感。

19.50 运用动力学知识解释为什么下列因素能够加快化学反应的速率：(a)催化；(b)加热升温；(c)增加浓度。

解 (a)催化剂能够降低反应的活化能，使得更多的分子具有足够的能量进行反应。(b)升高温度使获得的能量至少等于活化能的分子百分率增加。(c)增加浓度使每秒钟分子的碰撞次数增加，也即每秒钟分子的有效碰撞次数增加。

19.51 温度每升高 10℃，一般化学反应的速率也增加约1倍。试用碰撞理论解释。

解 温度每升高 10℃，具有活化能的分子数也增加近一倍(见图 19.7)。

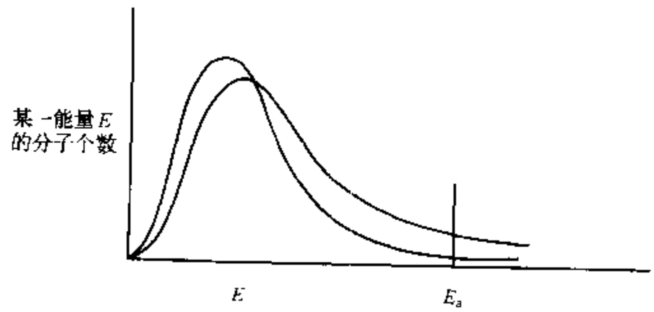


图 19.7

19.52 由图 19.8 指出反应：A+B ⟶ M+N 的焓变为多少？

解答 等于 y。

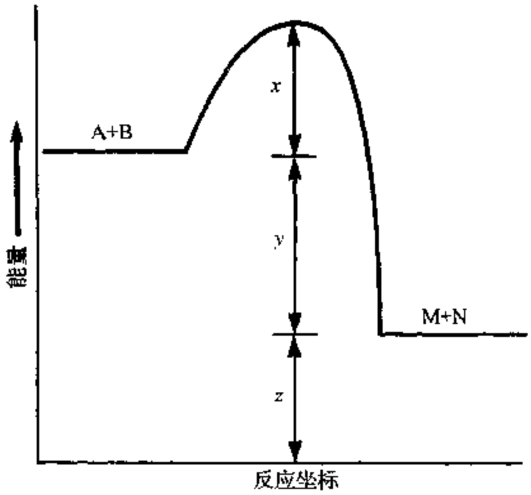


图 19.8

19.53 由图 19.8 指出反应：M+N ⟶ A+B 的活化能为多少？

解答 等于 $x+y$。

19.54 参见图 19.8，如果加入催化剂则反应：A+B ⟶ M+N 的活化能要小于 x，试作解释。

解答 催化剂能够加速反应，这表示有更多的分子具有足够的能量进行反应。而分子并没有获得更多的能量，则必定是活化能降低了。

19.55 说出活化分子与普通分子的区别。

解答 活化分子不稳定且不单独存在，其 $\Delta H_f^\ominus$ 可能为正，且其键级、键长、键角均与相似的稳定分子不同。

19.56 试解释为什么过渡态不能列为单独的一种化学物质。

解答 过渡态所具有的能量最大，所以无论其键如何振动，产物分子的能量都要低，也更稳定。

19.57 N_2O 在气态氩中分解成 N_2 和 O 是一个二级反应，且

$$k=(5.0\times10^{11}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})e^{29\,000K/T}$$

那么此反应的活化能是多少？

解答 把 k 的公式与 $k=Ae^{-E_a/RT}$ 相比较，则可以看出 e 的指数等于 $-E_a/RT$，即

$$\frac{E_a}{RT}=\frac{29\,000K}{T}$$

$$E_a=(29\,000K)R=(29\,000K)(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})=241KJ\cdot mol^{-1}$$

19.58 CH_3Cl 的水解是一级反应，在 25℃时 $k=3.32\times10^{-10}s^{-1}$，在 40℃时 $k=3.13\times10^{-9}s^{-1}$，求此反应的活化能。

解答
$$E_a=2.303R\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)\left(\log\frac{k_2}{k_1}\right)$$
$$=(2.303)(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\left(\frac{298\times313}{313-298}K\right)\left(\log\frac{3.13\times10^{-9}}{3.32\times10^{-10}}\right)$$
$$=(119kJ\cdot mol^{-1})(\log 9.4)=115kJ\cdot mol^{-1}$$

19.59 某二级反应在 800℃时 $k=5.0\times10^{-3}L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，活化能为 $45kJ\cdot mol^{-1}$，求在 875℃时速率常数为多少？

解答
$$\log\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a(T_2-T_1)}{2.303\,RT_1T_2}=\frac{(4.5\times10^4J\cdot mol^{-1})[(875-800)K]}{(2.303)(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})(1073K)(1148K)}=0.1431$$

$$\frac{k_2}{k_1}=1.39$$

$k_2=(1.39)(5.0\times10^{-3}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})=7.0\times10^{-3}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

19.60 乙醛分解成 CH_4 和 CO 是一级反应，其速率常数可以表示为

$$\log k=14.34-\frac{1.25\times10^4\,K}{T}\quad (k\text{ 的单位为 }s^{-1})$$

那么(a)求此反应的活化能，(b)求 670K 时 k 的值。

解答

$$k=Ae^{-E_a/RT}$$

(a) $\log k=\log A-\dfrac{E_a}{2.303RT}\quad \dfrac{E_a}{2.303RT}=\dfrac{1.25\times10^4\,K}{T}$

$E_a=(1.25\times10^4\,K)(2.303)(8.31\,J/mol\cdot K)=239\times10^3\,J/mol=239\,kJ/mol$

(b) $\log k=14.34-\dfrac{1.25\times10^4\,K}{670K}=-4.32\quad k=4.8\times10^{-5}\,s^{-1}$

19.61 N_2O_4 分解为 NO_2 是一级反应，1℃时其速率常数 $k=4.5\times10^3\,s^{-1}$，反应的活化能为 $58\,kJ\cdot mol^{-1}$，求当温度为多少时其速率常数 $k=1.00\times10^4\,s^{-1}$？

解答

$$\log k=\log A-\frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\log(4.5\times10^3)=\log A-\frac{58\times10^3\,J/mol}{2.303(8.31\,J/mol\cdot K)(274K)}$$

$$\log A=14.71$$

$$\log(1.00\times10^4)=14.71-\frac{58\times10^3}{2.303(8.31)T}$$

$$4.00=14.71-\frac{3031}{T}$$

$$T=283K$$

19.62 生物学家常把 Q_{10} 定义成 37℃与 27℃时的速率常数比。当 $Q_{10}=2.5$ 时，反应的活化能是多少？

解答

$$\log k=\log A-\frac{E_a}{2.303(8.31\,J/mol\cdot K)T}$$

$$\log k_{37}-\log k_{27}=\log\frac{k_{37}}{k_{27}}=-\frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{310}-\frac{1}{300}\right)$$

$$\log 2.5=+\frac{E_a}{2.303(8.31)}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{310}\right)\qquad E_a=71\times10^3\,J/mol=71\,kJ/mol$$

19.63 500K 时气相反应：$H_2O+O\longrightarrow 2OH$ 的 $\Delta H=72\,kJ$，$E_a=77\,kJ\cdot mol^{-1}$，估算两个羟基反应生成 H_2O 和 O 的 E_a 值为多少？

解答

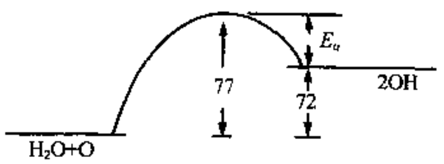


图 19.9

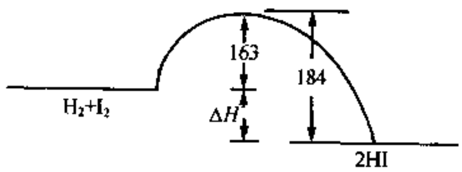


图 19.10

从图 19.9 可得

$$E_{a(反)}=77-72=5\,kJ\cdot mol^{-1}$$

19.64 H_2 和 I_2 在气相中反应生成 HI，HI 又在气相中分解为 H_2 和 I_2，这两个反应的活化能分别为 163 和 $184\,kJ\cdot mol^{-1}$，反应温度约为 100℃。由以上数据预测 100℃时反应 $H_2+I_2\rightleftharpoons 2HI$ 的 ΔH 值为多少？

解答 从图 19.10 可得

$$\Delta H=163-184=-21\,kJ$$

19.65 从下表的数据中估算下面化学反应的活化能。

$$H_2+I_2\longrightarrow 2HI$$

T/K	$1/T$/K^{-1}	$\log k$
769	1.3×10^{-3}	2.9
667	1.5×10^{-3}	1.1

解 $斜率=\frac{(2.9-1.1)}{(1.3-1.5)\times10^{-3}\text{K}^{-1}}=-9\times10^3\text{K}$

$$E_a=-2.30R(斜率)=-2.30(1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})(-9\times10^3\text{K})$$
$$=4\times10^4\text{cal/mol}=40\text{kcal/mol}$$

19.66 比较不稳定中间态与过渡态也即活化配合物的不同。

解 不稳定中间态是一种实际存在的化学物质，其原子具有正常的价键，它表示势能曲线(图19.11)上的最低点。而过渡态则是在反应物转化为生成物的过程中所假定的具有最高能量的状态，不论其键长和键能如何变化，都趋于稳定，且其原子的价键有时不正常。

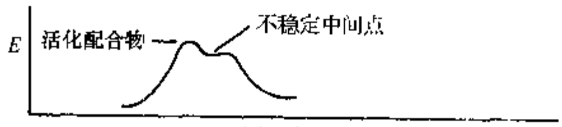


图 19.11

19.67 当温度从18℃升到28℃时，某一化学反应的反应速率增加一倍，试求活化能。

解 能量以卡为单位则

$$\log k=\log A-\frac{E_a}{2.30R}\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \log k_1-\log k_2=-\frac{E_a}{2.30R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log\frac{k_1}{k_2}=\log\frac{1}{2}=-\frac{E_a}{2.30(1.987)}\left(\frac{1}{291}-\frac{1}{301}\right)=-2.50\times10^{-5}E_a$$

$$E_a=1.20\times10^4\text{cal/mol}=12.0\text{kcal/mol}$$

19.68 反应：A＋B ⟶ 产物的活化能是24.6kcal/mol，40℃时其产物的生成速率为0.133mol/L·min，那么80℃时其生成速率为多少？

解 $$\log k_{40}-\log k_{80}=-\frac{24\,600\text{cal/mol}}{2.30(1.987\text{cal/mol}\cdot\text{K})}\left[\left(\frac{1}{313}-\frac{1}{353}\right)\text{K}^{-1}\right]=-1.94$$

$$\frac{k_{40}}{k_{80}}=0.0115 \qquad k_{80}=\frac{0.133\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{0.0115}=11.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

19.69 1,2-二氯乙烯异构反应(反式⟶顺式)的活化能是24.6kcal/mol，ΔH为1.0kcal，则其逆反应(顺式⟶反式)的E_a为多少？

解 $$E_{a(反)}=E_{a(正)}-\Delta H=55.3-1.0=54.3\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

19.4 反应机理

19.70 A+B ⟶ 2C是基元反应，则其速率方程的表达式是什么？

解 因为是基元反应，则各反应物的反应级数等于各分子的系数。即

速率＝k[A][B]

19.71 如果某反应的速率方程式为速率＝k[A][B]$^{3/2}$，那么其是基元反应吗？试作解释。

解 不是。因为基元反应的反应级数等于各反应物分子的系数和，所以必为整数。

19.72 对于化学反应：A+B ⟶ C+D，如果A的初始浓度增加一倍时初始反应速率也增加一倍，如果B的初始浓度增加一倍时初始反应速率为原来的四倍。则问：(a)各反应物的反应级数是多少？(b)总反应级数是多少？(c)此反应是否是基元反应？试作解释。

解 (a)反应速率与A的浓度成正比，所以A的反应级数是1；与B的浓度的平方成正比，所以B的反应级数是2。(b)总反应级数为3。(c)不是基元反应，基元反应的反应级数等于反应物的系

数，对本反应而言各反应物的级数均应为1。

19.73 写出下列各基元反应的速率方程：

$$A+B \longrightarrow C+D$$
$$2A \longrightarrow E+F$$

解 在第一个基元反应中A，B的反应级数均为1，则总反应级数为2，速率方程为

$$速率=k[A][B]$$

第二个基元反应为A的双分子反应，则A的反应级数为2，速率方程为

$$速率=k[A]^2$$

19.74 什么是"可接受"的机理？有没有已证实的机理？

解 可接受的机理是指其与当前的所有数据相符合。没有已证实的机理，因为数据总是可能有变化。

19.75 催化剂能够提高下列反应的反应速率：

$$2NO_2+4CO \longrightarrow N_2+4CO_2$$
$$2NO+2CO \longrightarrow N_2+2CO_2$$

试说明其具有的重大意义。

解 在这些反应中使用催化剂能够使一氧化碳和氮的氧化物转化为无害的二氧化碳和氮气，从而减少其污染。

19.76 化学反应：$2H_2+2NO \longrightarrow N_2+2H_2O$ 的反应机理可能是

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$
$$N_2O_2+H_2 \longrightarrow N_2O+H_2O$$
$$N_2O+H_2 \longrightarrow N_2+H_2O$$

如果第二步为速控步骤，则试写出反应的速率方程。

解 $速率=k_2[N_2O_2][H_2] \qquad k_1=\dfrac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \quad 所以 \quad [N_2O_2]=k_1[NO]^2$

$$速率=k_2k_1[NO]^2[H_2]=k[NO]^2[H_2]$$

19.77 化学反应：$2NO+Br_2 \longrightarrow 2NOBr$ 的反应机理可能是

$$NO+Br_2 \longrightarrow NOBr_2 \qquad (快)$$
$$NOBr_2+NO \longrightarrow 2NOBr \qquad (慢)$$

则试写出反应的速率方程。

解 $K_1=\dfrac{[NOBr_2]}{[NO][Br_2]} \quad 所以 \quad [NOBr_2]=K_1[NO][Br_2]$

$$速率=k_2[NOBr_2][NO]=k_2(K_1[NO][Br_2])[NO]=k[NO]^2[Br_2]$$

19.78 在酸性溶液中 $HCOOCH_3$ 的水解反应为：$HCOOCH_3+H_2O \longrightarrow HCOOH+CH_3OH$，其速率方程为速率$=k[HCOOCH_3][H^+]$。试解释为什么在速率方程中有$[H^+]$，什么时候没有呢？

解 在此反应中，H^+是催化剂，它是先作为反应物参与反应，然后又被释放到溶液中去的。

19.79 H_2 和 I_2 在400℃下反应生成HI。写出符合下列各机理的速率方程：

(a) $H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$（单步）

(b) $I_2 \rightleftharpoons 2I$
　　$2I+H_2 \longrightarrow 2HI$（慢）

(c) $I_2 \rightleftharpoons 2I$
　　$I+H_2 \rightleftharpoons IH_2$
　　$IH_2+I \longrightarrow 2HI$（慢）

(d) 表观速率方程：速率$=k[H_2][I_2]$与上面哪些机理不一致？(e) 如果紫外线能够使该反应在200℃时以同样的速率方程反应，那么上述机理中哪些反应是最不可能的？有没有已被证实的机理？

解 (a) 速率$=k[H_2][I_2]$

(b) $K_1=\dfrac{[I]^2}{[I_2]} \qquad 速率=k_2[I]^2[H_2]=k_2K_1[I_2][H_2]=k[H_2][I_2]$

(c) $K_1=[I]^2/[I_2]$　　$K_2=[IH_2]/[I][H_2]$

速率$=k_3[IH_2][I]=k_3(K_2[I][H_2])[I]=k_3K_2[H_2](K_1[I_2])=k[H_2][I_2]$

(d) 由上述各机理所得的速率方程均一样，所以不能由速率方程来区分它们。

(e) 紫外线能够使原子从分子中分裂出来，所以由于有紫外线，即使在200℃，I原子也比较多。可看出自由原子对机理(a)并没有什么影响，所以(a)是不正确的。

19.80 某反应的反应机理如下，写出其化学计量方程式。求第一步的平衡常数并用初始反应物表示出整个反应的速率方程。

$$A_2 \rightleftharpoons 2A \qquad k_1=10^{10}\,s^{-1} \quad (正向)$$

$$k_{-1}=10^{10}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1} \quad (逆向)$$

$$A+C\longrightarrow AC \qquad k_2=10^{-4}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$

解 由速率常数值可看出第二步为慢步骤，所以整个反应的方程式等于第二步乘以2后与第一步相加：

$$A_2+2C\longrightarrow 2AC$$

第一步的平衡常数及整个反应的速率方程为

$$K_1=\frac{[A]^2}{[A_2]}=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{10^{10}}{10^{10}}=1 \qquad [A]=\sqrt{K_1[A_2]}$$

$$速率=k_2[A][C]=k_2\sqrt{K_1[A_2]}[C]=k_2[C][A_2]^{1/2} \qquad (K_1=1)$$

19.81 化学反应：A+B⟶C+D的速率方程为：速率$=k_1[A]+k_2[A][B]$，k_1和k_2是两个不相等的常数，此反应产物通过两种不同的机理生成。讨论两种机理的速率相对大小如何。

解 两种机理的速率必定是同一个数量级，因为如果相差太大，则整个反应的速率只取决于最快的那一个。

19.82 A和B反应生成C和D，分别写出符合下列两种机理的总反应速率方程。当A和B的浓度均为0.10mol/L时，初始反应速率是多少？当A或B的浓度为多少时，两个反应的速率相等？

Ⅰ. $A+B\longrightarrow AB^*\longrightarrow C+D$　　$k'_1=1\times10^{-5}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

Ⅱ. $\begin{cases} A\longrightarrow A^*\longrightarrow E & k_1=1\times10^{-4}\,s^{-1} \\ E+B\longrightarrow C+D & k_2=1\times10^{10}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}\end{cases}$

解 速率Ⅰ$=k'_1[A][B]=(1\times10^{-5}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})(0.10mol/L)^2$

$=1\times10^{-7}\,mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

速率Ⅱ$=k_1[A]=(1\times10^{-4}\,s^{-1})(0.10mol/L)=1\times10^{-5}\,mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

$k'_1[A][B]=k_1[A]$

$$[B]=\frac{k_1}{k'_1}=\frac{(1\times10^{-4}\,s^{-1})}{(1\times10^{-5}\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})}=10mol/L$$

19.83 反-1,2-二氘代环丙烷(A)的分解反应是一级反应，一定温度下其以A的浓度表示的速率方程的速率常数值为$1.52\times10^{-4}\,s^{-1}$。经对产物分析发现此反应是两个平行的反应，一个生成二氘代丙烯(B)，一个生成顺-1,2-二氘代环丙烷(C)。不论反应的程度如何，B总是占产物的11.2%，则这两个平行反应的反应级数各是多少？以产物表示的速率方程的速率常数值各为多少？

解 因为B和C所占的比率不变，则其生成速率比必一定。又因为A的反应级数为1，则B和C均为一级反应的产物。可得

$$\frac{\Delta[B]}{\Delta t}=k_B[A] \qquad \frac{\Delta[C]}{\Delta t}=k_C[A]$$

则所有产物也即B和C生成的速率之和等于A减少的速率，即

$$\frac{\Delta([B]+[C])}{\Delta t}=\frac{\Delta[B]}{\Delta t}+\frac{\Delta[C]}{\Delta t}=(k_B+k_C)[A]=k_A[A] 或 k_A=k_B+k_C$$

也即A减少的速率常数值等于B和C生成的速率常数值之和。又因为B生成的速率等于A减少

的速率的11.2%，则

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k_B[B]=(0.112)\left(-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right)=(0.112)k_A[A]$$

$$k_B=(0.112)k_A=(0.112)(1.52\times10^{-4}s^{-1})=1.7\times10^{-5}s^{-1}$$

$$k_C=k_A-k_B=1.52\times10^{-4}-1.7\times10^{-5}=1.35\times10^{-4}s^{-1}$$

19.84 一废气中O_3的含量保持在2.0×10^{-8}mol/L，每小时各种污染源共产生O_3为7.2×10^{-15}mol/L。如果O_3的分解反应：$2O_3\longrightarrow 3O_2$为二级反应，则求其以$-\Delta[O_3]/\Delta t$表示的速率方程的速率常数值是多少？

解 因为O_3的含量保持不变，则其产生与分解的速率相同，由二级反应的速率方程得

$$k=\frac{1}{[O_3]^2}\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}=\frac{1}{(2.0\times10^{-8}mol/L)^2}\frac{7.2\times10^{-15}mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}}{3.6\times10^3 s\cdot h^{-1}}=5\times10^{-3}L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$

19.85 如果化学反应$2A+B\longrightarrow$产物的第一步是A的可逆二聚反应，第二步是A_2和B的双分子速控步反应。假设平衡时A_2的浓度与[A]相比极小，推测此反应的速率方程表达式。

解

$$2A\overset{1}{\rightleftharpoons}A_2 \qquad K_1=\frac{[A_2]}{[A]^2}$$

$$A_2+B\overset{2}{\longrightarrow}产物 \qquad 速率=k_2[A_2][B]=k_2(K_1[A]^2)[B]=k[A]^2[B]$$

注意：大写的K指平衡常数，小写的k指速率常数。

19.86 化学反应$2NO+O_2\longrightarrow 2NO_2$的速率方程为：速率$=k[NO][O_2]$，由已知数据写出反应的机理，并指出其速控步。

解 可能的机理是：$NO+O_2\longrightarrow NO_3$ （慢）

$NO_3+NO\longrightarrow 2NO_2$ （快）

19.87 化学反应$A+B\longrightarrow C+D$的速率方程为：速率$=k_1[A][B]-k_2[A]$，由此指出其反应机理的情况（提示：参看题19.81）。

解 很明显此反应至少包括两个速率相近的步骤，其一是A与B反应生成产物，另一个是A与B的产物反应且反应的速率与[A]和k_2成正比。

19.88 化学反应$A+B\longrightarrow C+D$的速率方程为：速率$=k_1[A][B]-k_2[C][D]$，由此指出其反应机理的情况（提示：参看题19.81）。

解 很明显此反应也必至少包括两个速率相近的步骤，其一是A与B反应，另一是C与D反应。其可能的机理是A与B基元反应生成C和D，同时逆反应是C与D基元反应生成A和B。正向反应的速率必比逆向反应的速率大，也即平衡时会有少量的产物产生。

19.89 化学反应$2Cu^{2+}+6CN^-\longrightarrow 2Cu(CN)_2^-+(CN)_2$是在水溶液中进行的，其速率方程为：速率$=k[Cu^{2+}]^2[CN^-]^6$。如果第一步是相对不稳定配合物$Cu(CN)_3$快速达到平衡的过程，那么指出其符合上述动力学情况的反应步骤。

解

$$Cu^{2+}+3CN^-\rightleftharpoons Cu(CN)_3^-$$

$$2Cu(CN)_3^-\longrightarrow 2Cu(CN)_2^-+(CN)_2 \qquad (慢步骤)$$

19.90 当温度大于500℃时，化学反应$2Cu^{2+}+6CN^-\longrightarrow 2Cu(CN)_2^-+(CN)_2$的速率方程为速率$=k[NO_2][CO]$，当温度低于500℃时，速率方程为速率$=k'[NO_2]^2$，则分别写出其可能的反应机理。

解 可能的机理是

大于500℃时：$NO_2+CO\longrightarrow CO_2+NO$ （基元反应）

小于500℃时：$2NO_2\longrightarrow NO+NO_3$ （慢）

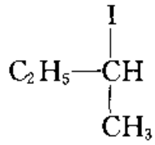
$NO_3+CO\longrightarrow CO_2+NO_2$ （快）

19.91 化学反应$2Fe^{2+}+H_2O_2\longrightarrow 2Fe^{3+}+2OH^-$以$Fe^{3+}$表示的速率方程为：速率$=k[Fe^{2+}][H_2O_2]$。写出其可能的反应机理，并指出其可能的速控步。

解 可能的机理是

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH \quad (慢)$$
$$Fe^{2+} + OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (快)$$

19.92 气态 2-碘代丁烷在碘蒸气中从 D 型旋光异构体



转化到 L 型旋光异构体反应的速率方程为：速率 $=kP(A)P(I_2)^{1/2}$，其中 A 指 D 型旋光异构体（在速率方程的表达式中以气体的分压代替浓度是合理的）。试用反应机理来解释速率方程中的分数指数。

解 I_2 有少量地分解为碘原子，且易达成平衡。

$$I_2 \rightleftharpoons 2I \qquad K_p=\frac{P(I)^2}{P(I_2)}$$

由此式可得碘原子的相对分压为

$$P(I)=K_p^{1/2}\times P(I_2)^{1/2}$$

因为实际压力等于相对压力乘以标准状态压力（1atm），所以碘原子与碘分子的实际压力数值上也符合上述关系式。

如果在此反应中有中间步骤为碘原子加和到 A 上去，然后又被释放出来，且前一步为双分子反应（速率常数为 k_2）和速控步，则：

$$\begin{aligned}表观速率&=I\text{加和速率}\\&=k_2P(A)P(I)=k_2P(A)\times K_p^{1/2}\times P(I_2)^{1/2}\\&=(k_2K_p^{1/2})P(A)P(I_2)^{1/2}\end{aligned}$$

式中的 $(k_2K_p^{1/2})$ 就等于表观速率常数值，则这一机理与经验式相符合。

19.93 研究 $(i\text{-}C_3H_7O)_2POF$ 在不同酸溶液中的水解反应，在一定温度下其一级表观反应常数 k 只与 pH 值有关，而与缓冲溶液的种类及浓度无关。当 pH 值在 4～7 之间时，k 基本上是一常数，当 pH 值小于 4 或大于 7 时 k 都增加。试解释造成这一现象的原因。

解 在此反应中 H^+ 和 OH^- 均有催化作用。

19.94 酮在弱碱溶液中有下列三种反应：(a) 与 Br_2 反应，其上的一个 H 被 Br 取代；(b) 从 D 型异构体转化成 D 型异构体和 L 型异构体的混合物；(c) 与羰基相连的碳原子上的一个氢原子被氘原子取代。以上反应的速率方程均等于 k[酮][OH^-]，而与[Br_2]无关。则说明这些反应的反应机理。

解 上述三种反应的速控步必都是酮和 OH^- 的基元反应，产物则可能是酮的共轭碱。而共轭碱又与下列物质快速地反应：(a) Br_2；(b) 中强度酸；(c) 重水。

19.95 设计出一个符合所给速率方程的分解反应机理：

$$COCl_2 \longrightarrow CO+Cl_2 \qquad 速率=k[COCl_2][Cl_2]^{1/2}$$

解 可能的机理是：

$$COCl_2 \overset{1}{\rightleftharpoons} COCl+Cl \quad (快)\text{初始反应}$$
$$Cl+COCl_2 \overset{2}{\rightleftharpoons} COCl+Cl_2 \quad (慢)$$
$$COCl \overset{3}{\longrightarrow} CO+Cl \quad (快)$$
（步骤 2、3 为主反应）
$$2Cl \overset{4}{\rightleftharpoons} Cl_2 \quad (快)\text{终止反应}$$

设计此反应机理的关键是要认识到速率方程式中的分数指数表明氯原子参与速控步的反应，且必存在氯原子与分子间的平衡。整个化学计量是由主反应决定的，它要比其他的步骤发生的次数多得多。

19.96 H_2和Br_2反应的速率方程是

$$速率=\frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+[HBr]/k'[Br_2]}$$

设计出符合此速率方程的反应机理，假设各步的反应级数均相同且有"平衡态"存在，也即平衡时自由原子反应与产生的速率相等，在整个反应过程中自由原子的浓度不变。特别要指明你设计的反应机理的速率方程与经验式相一致。

解

$$Br_2 \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Br$$

$$Br+H_2 \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} HBr+H$$

$$H+Br_2 \xrightarrow{3} HBr+Br$$

生成 HBr 的速率方程为

$$速率=k_2[Br][H_2]+k_3[H][Br_2]-k_{-2}[H][HBr]=k_2[Br][H_2]+[H](k_3[Br_2]-k_{-2}[HBr])$$

从基元反应中可以得出单位时间内溴原子和氢原子的浓度变化量为0，因此对于溴原子：

$$2k_1[Br_2]-k_2[Br][H_2]+k_3[H][Br_2]+k_{-2}[HBr][H]-k_{-1}[Br]^2=0$$

对于氢原子

$$k_2[Br][H_2]-k_3[H][Br_2]-k_{-2}[H][HBr]=0$$

把两式相加得

$$2k_1[Br_2]-k_{-1}[Br]^2=0$$

$[Br]=\sqrt{2k_1/k_{-1}}[Br_2]^{1/2}=a[Br_2]^{1/2}$，其中 a 是一个新的常数。把[Br]的值代入到氢原子的方程中得

$$k_2a[Br_2]^{1/2}[H_2]-k_3[H][Br_2]-k_{-2}[H][HBr]=0$$

$$[H]=\frac{k_2a[Br_2]^{1/2}[H_2]}{k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr]}$$

把[H]和[Br]的值代入到上面生成 HBr 的速率方程中得

$$速率=k_2[H_2]a[Br_2]^{1/2}+\left(\frac{k_2a[Br_2]^{1/2}[H_2]}{k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr]}\right)(k_3[Br_2]-k_{-2}[HBr])$$

第一项和第二项的分子相同，则提取出来为

$$速率=k_2[H_2]a[Br_2]^{1/2}\left(1+\frac{k_3[Br_2]-k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr]}\right)$$

$$=k_2[H_2]a[Br_2]^{1/2}\left(\frac{k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr]+k_3[Br_2]-k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr]}\right)$$

把相同项合并，并把分子和分母同除以$[Br_2]$，得

$$速率=\frac{k_2a(2k_3)[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3+k_{-2}[HBr]/[Br_2]}=\frac{2k_2a[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+(k_{-2}/k_3)([HBr]/[Br_2])}=\frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+k'[HBr]/[Br_2]}$$

用新的常数代替原式中的常数，则得到与经验式一样的速率方程。

第20章 化学平衡

20.1 Le Chatelier 原理

20.1 在容积一定的容器中发生的化学反应：$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$，反应达到平衡时，再加入一定量的 N_2 将会对平衡产生什么影响？

解答 平衡必定向右移动以消耗额外加入的氮气，同时使总压力降低从而达到一新的平衡。注意平衡不会因生成额外的氨而向左移动，因为其是由反应自身产生的。同时也要注意到只靠 Le Chatelier 原理并不能说明平衡移动的程度。不论加入多大量的 N_2，新的平衡体系中总是存在一定量的 H_2。

在运用 Le Chatelier 原理时，反应中的热量也可以看成是反应物或生成物。氮和氨包含热量的反应可写成如下形式

$$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)+22\text{kcal}$$

20.2 在压力一定时，升高温度会对题 20.1 中的化学平衡有何影响？

解答 升高温度必然增加体系的热量，因此为了消耗加入的热量，平衡必定向左移动。

20.3 对于化学平衡：$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)+22\text{kcal}$，当把整个体积减半，也即使初始总压力增加一倍时，则会对平衡产生什么影响？

解答 生成 2mol 氨需消耗氮气和氢气共 4mol。当体积一定时则气体物质的量越少压力也就越小，因此由 Le Chatelier 原理可得，当压力增加时平衡向气体物质的量减少的方向也即向右移动。

20.4 在 500℃时，对于化学平衡：$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$。当把整个体积增加一倍，也即使初始总压力减半时，则会对平衡产生什么影响？

解答 因为产生 2mol 气体的同时要消耗 2mol 气体，则总压力的改变对平衡没有什么影响。

20.5 对于化学平衡：$2C(s)+O_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)$，当整个体积减少时，则对平衡有何影响？

解答 由反应式可看出每生成 2mol 气体要消耗 1mol 气体，减少体积对气体的影响要比对固体大得多。由于减少体积而使总压力增加，则此平衡会向左移动。

20.6 对于化学平衡方程式：$2CO+O_2\rightleftharpoons 2CO_2$，下列哪些说法是正确的？

(a)向容器中每加入 1molO_2 只能加入 2molCO。

(b)无论向容器中加入多少 CO 和 O_2，则只有 1molO_2 和 2molCO 参与反应。

(c)反应时 CO 与 O_2 的物质的量比为 2∶1。

(d)当容器中有 1molO_2 和 2molCO 时，则会有 2mol 的 CO_2 生成。

解答 只有(c)是正确的(假如反应进行完全，(d)也正确)。

20.7 以下所给条件会对平衡产生什么影响？

$$1/2N_2+O_2\rightleftharpoons NO_2+\text{热量}$$

(a)增加 N_2 的浓度

(b)降温

(c)增大体积

(d)降低 O_2 的浓度

(e)加入催化剂

解答 平衡移动的方向是：(a)右，(b)右，(c)左，(d)左，(e)不移动。

20.8 通过 Haber 反应用 N_2 和 H_2 制取氨时，总压为 200atm[1)]。试解释为什么需要如此大的压力？

---

1) 非法定单位，1atm=1.013×10^5Pa。——译者注

解答 因为高压能够使平衡向氨产量增加的方向移动。

20.9 说明下述条件对平衡反应 $N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$ 的影响：

(a)升温；(b)降压；(c)增加 O_2的浓度；(d)降低 N_2的浓度；(e)增加 NO 的浓度；(f)加入催化剂。

解答 (a)$\Delta H^\ominus=2\Delta H_f^\ominus(NO)=2(+89.75kJ)$，此反应为吸热反应，加热升温会使平衡正向移动；(b)因为方程式两边气体的物质的量相等，所以平衡不会移动；(c)增加反应物的浓度，平衡正向移动；(d)降低反应物的浓度，平衡逆向移动；(e)增加产物的浓度，平衡逆向移动；(f)没变化，因为催化剂不影响平衡的位置。

20.10 对于高温下的气态平衡：$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$，说明下列变化对各反应物的影响：(a)升温；(b)加压；(c)增加 Cl_2的浓度；(d)增加 PCl_5的浓度；(e)加入催化剂。

解答 (a)从表 18.2 可得出正向反应为吸热反应，而加热升温会使平衡向吸热的方向移动，所以升温会使更多的 PCl_5分解。

(b)当一平衡体系的压力增加时，平衡会向体积减少的方向移动。而一体积的 PCl_3与一体积的 Cl_2共两体积气体反应生成一体积的 PCl_5，所以加压会使平衡逆向移动。

(c)在平衡体系中加入任一物质时，平衡均向使其浓度减少的方向移动。因而增加 Cl_2浓度会使平衡逆向移动。

(d)增加 PCl_5会导致更多的 PCl_3和 Cl_2生成。

(e)加入催化剂能够使平衡的正逆两个方向都得到相同的加速。它只是加速达到平衡的时间，而对平衡位置的移动没有影响。

20.11 PCl_5的分解方程为：$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$

(a)通过减小体积以增大总压力会对平衡产生什么影响？并解释原因。

(b)如果反应为吸热反应，升温会对 Cl_2的产量产生什么影响？并解释原因。

解答 (a)平衡向左移动，从而使压力减小。

(b)平衡向右移动，从而消耗加入的热量，且使 Cl_2的产量增加。

20.12 指出升温和加压会对下列反应分别产生什么影响？

1. $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$
2. $2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$
3. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
4. $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$
5. $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$
6. $CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$
7. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$
8. $C(s)+H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+CO(g)$
9. $4HCl(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)+2Cl_2(g)$
10. 金刚石$\rightleftharpoons$石墨(此平衡只能在特殊条件下存在，金刚石和石墨的密度分别为 3.5 和 2.3g/cm^3)。

解答 见表 20.1，加热时放热反应的平衡向左移动，吸热反应向右移动。加压使平衡向气体物质

表 20.1

	反应类型	升高 T 的影响	气体物质的量少的一边	增加 P 的影响
1.	放热	左移	一样	不移动
2.	放热	左移	右边	右移
3.	吸热	右移	右边	右移
4.	吸热	右移	左边	左移
5.	放热	左移	左边	左移
6.	放热	左移	右边	右移
7.	吸热	右移	左边	左移
8.	吸热	右移	左边	左移
9.	放热	左移	右边	右移
10.	放热	左移	(金刚石的密度大些)	左移

的量减少的方向移动，减压使平衡向气体物质的量增多的方向移动。如果没有气体参与反应，则加压会使平衡向固体或液体密度增大的方向移动。

20.13 如果通过 Haber 反应制取氨，设计反应条件。

$$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H=-22\text{kcal}$$

解答 由 ΔH 的符号可知此反应为放热反应，因此在低温下反应有利 NH_3 的生成。对于这类反应要同时考虑温度对平衡和反应速率的影响。温度越低 NH_3 的产量越高，但同时达到平衡的速率也越慢。

对于此反应，4mol 的气体产生 2mol 的 NH_3，正向反应时气体物质的量减少，所以升高压力有助于增加 NH_3 在平衡混合物中的比例。

加入催化剂能够缩短达到平衡的时间。

20.14 一个平衡体系被下述反应描述：热量 $+SO_2Cl_2\rightleftharpoons SO_2+Cl_2$，在体积恒定时加入 Cl_2，为什么温度会升高？

解答 因为加入 Cl_2 使平衡向左移动，从而释放出热量而使温度升高。

20.15 指出减小体积会对下列平衡反应产生什么影响？

(a) 热量 $+MgCO_3(s)\rightleftharpoons MgO(s)+CO_2(g)$

(b) $2C(s)+O_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+$ 热量

解答 减小体积使气体的分压增大，则平衡会向气体物质的量减少的方向移动：(a)向左，(b)向左。

20.16 指出如果出现下列各情况会对平衡反应：$2CO+O_2\rightleftharpoons 2CO_2+$ 热量

产生什么影响？

(a)体积不变时加入 CO 减少 CO_2

(b)升温并减小体积

(c)加入 O_2 并减小体积

(d)降温并加入催化剂

(e)体积不变时加入 CO 并升温

解答 先单独考虑各影响因素，如果均使平衡向同一方向移动则平衡移动的方向是可以确定的，如果分别使平衡向相反的方向移动则平衡移动的方向是不能确定的，因为 Le Chatelier 原理是非定量的。则

(a)向右，(b)不能确定，(c)向右，(d)向右，(e)不能确定。

20.2 平衡常数

20.17 写出下列各反应的平衡常数表达式，并说明二者的关系。

(a) $H_2(g)+I_2(g)\underset{500℃}{\rightleftharpoons}2HI(g)$　　(b) $2HI(g)\underset{500℃}{\rightleftharpoons}H_2(g)+I_2(g)$

解答 二者的平衡常数互为倒数

(a) $K=\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$　　(b) $K=\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$

20.18 写出下列各反应的平衡常数表达式：

(a) $NO_2(g)+SO_2(g)\rightleftharpoons NO(g)+SO_2(g)$

(b) $2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_2(g)$

(c) $2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)+$ 热量

(d) $Ca(HCO_3)_2(s)\rightleftharpoons CaO(s)+2CO_2(g)+H_2O(g)$

(e) $CO(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons COCl_2(g)$

解答 (a) $K=\frac{[NO][SO_3]}{[NO_2][SO_3]}$　　(b) 和 (c) $K=\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$

(d) $K=[CO_2]^2[H_2O]$　　　　(e) $K=\frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$

20.19 在1L容器中进行的反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$ 达到平衡时，A、B、C、D 的含量分别为1.0mol、2.0mol、6.0mol、20mol，求此反应的平衡常数。

解答

$$K=\frac{[C][D]}{[A][B]}=\frac{(6.0\text{mol/L})(20\text{ mol/L})}{(1.0\text{mol/L})(2.0\text{mol/L})}=60$$

20.20 在某一温度下，化学反应 $N_2+2O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ 的平衡常数等于100。写出下列各反应的平衡常数表达式并求其值。

(a) $2NO_2 \rightleftharpoons N_2+2O_2$　　　(b) $NO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2+O_2$

解答 (a) 因为此反应为题中已知反应的逆反应，则其平衡常数值互为倒数

$$K=\frac{[N_2][O_2]^2}{[NO_2]^2}=0.010$$

(b)因为此反应中各物质的系数均为反应(a)中各物质的系数的一半，则 K 等于(a)中 K 的平方根

$$K=\frac{[N_2]^{1/2}[O_2]}{[NO_2]}=\sqrt{0.010}=0.10$$

20.21 在一定温度下，1.5L 容器中进行的反应 $N_2+2O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ +热量，达到平衡时 N_2、O_2、NO_2 的含量分别为5.0mol、7.0mol、0.10mol，求此反应的平衡常数。如果升高温度，则平衡常数是增加，减小，还是不变？

解答 $[N_2]=5.0\text{mol}/1.5\text{L}=3.3\text{mol/L}$　　$[O_2]=7.0\text{mol}/1.5\text{L}=4.7\text{mol/L}$

$$[NO_2]=0.10\text{mol}/1.5\text{L}=0.067\text{mol/L}$$

$$K=\frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2}=\frac{(0.067)^2}{(3.3)(4.7)^2}=6.1\times10^{-5}$$

根据 Le Chatelier 原理可知，当温度升高时平衡会向左移动，由于产物的浓度减少而反应物的浓度增加，则平衡常数要减小。

20.22 在1L容器中进行的化学反应 $E+F \rightleftharpoons G+H$，E和F的初始含量分别为6.0mol和7.0mol，当反应达到平衡时，有4.5mol的G生成，求此反应的平衡常数。

解答 从化学反应式可以看出，有4.5mol的G生成，必有4.5mol的H生成，同时要分别消耗E和F各4.5mol。平衡时反应物的量等于初始量减去消耗量，产物的量等于初始量加上生成的量。通常可列成下表

	初始	消耗	生成	平衡
E	6.0	4.5		1.5
F	7.0	4.5		2.5
G	0.0		4.5	4.5
H	0.0		4.5	4.5

则

$$K=\frac{[G][H]}{[E][F]}=\frac{(4.5)(4.5)}{(1.5)(2.5)}=5.4$$

20.23 在1L容器中进行的反应 $A+B \rightleftharpoons 2C$，A、B和C的初始含量分别为1.0mol、1.4mol和0.50mol，当反应达到平衡时，C的含量为0.75mol/L，求此反应的平衡常数。

解答

$$K=\frac{[C]^2}{[A][B]}$$

下表中圆圈里的数字表示列出的顺序

	初始		生成		消耗		平衡	
[A]	1.0	①			0.125	④	0.875	⑤
[B]	1.4	①			0.125	④	1.275	⑤
[C]	0.50	①	0.25	③			0.75	②

$$K=\frac{(0.75)^2}{(0.875)(1.275)}=0.50$$

20.24 在某一温度下，在 3.00L 容器中，$PCl_3(g)$ 和 $Cl_2(g)$ 的含量分别为 1.00mol 和 2.00mol，当反应 $PCl_3+Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5(g)$ 达到平衡时只剩下 0.700mol 的 PCl_3，求此反应的平衡常数。

解答

	初始	生成	消耗	平衡
$[PCl_3]$	0.333		0.100	0.233
$[Cl_2]$	0.667		0.100	0.567
$[PCl_5]$	0.000	0.100		0.100

$$K=\frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]}=\frac{(0.100)}{(0.233)(0.567)}=0.757$$

20.25 在 2.0L 容器中进行的化学反应：$A+2B \rightleftharpoons 2C$，其中 A 和 B 的初始含量分别为 1.0mol 和 1.5mol，当反应达到平衡时，C 的含量为 0.35mol/L，求此反应的平衡常数。

解答

$$K=\frac{[C]^2}{[A][B]^2}$$

下表中圆圈里的数字表示列出的顺序。

	初始		生成		消耗		平衡	
[A]	0.50	①			0.175	④	0.325	⑤
[B]	0.75	①			0.35	④	0.40	⑤
[C]	0.00	①	0.35	③			0.35	②

$$K=\frac{(0.35)^2}{(0.325)(0.40)^2}=2.4$$

20.26 XO 与 O_2 反应生成 XO_2，在 398K 时平衡常数为 1.0×10^{-4}L/mol。如果在 1.0L 容器中，XO 和 O_2 的初始含量分别为 1.0mol 和 2.0mol，求达到平衡时各物质的浓度。

解答

$$2XO+O_2 \rightleftharpoons 2XO_2 \qquad K=\frac{[XO_2]^2}{[XO]^2[O_2]}=1.0\times10^{-4}\text{L/mol}$$

[方程 $XO+1/2O_2 \rightleftharpoons XO_2$ 的平衡常数单位为 $(L/mol)^{\frac{1}{2}}$]

下表中圆圈里的数字表示列出的顺序。

	初始		生成		消耗		平衡	
[XO]	1.0	①			$2x$	④	$1.0-2x\simeq1.0$	⑤
$[O_2]$	2.0	①			x	④	$2.0-x\simeq2.0$	⑤
$[XO_2]$	0.0	①	$2x$	③			$2x$	②

①反应物及生成物的初始浓度按题所示；②设 XO_2 的平衡浓度为 $2x$；③则此反应生成了 $2x$ mol/L 的 XO_2；④由化学方程式的系数可得 XO 和 O_2 消耗的浓度分别为 $2x$ 和 x；⑤已知初始浓度和消耗的浓度则可求出反应物平衡时的浓度，可由结果验证其分别约等于 1.0 和 2.0mol/L。代入到平衡常数表达式中

$$K=\frac{(2x)^2}{(1.0)^2(2.0)}=1.0\times10^{-4}$$

解之得 $x=7.1\times10^{-3}$，则$[XO_2]=2x=1.4\times10^{-2}$ mol/L $[XO]=1.0-0.014\simeq1.0$mol/L $[O_2]=2.0-0.0071\simeq2.0$mol/L。

20.27 化学平衡：$A+B \rightleftharpoons C+2D$ 的平衡常数等于 1.8×10^{-6}。如果在 1.0L 容器中，加入 C 和 D 各 1.0mol，求达到平衡时各物质的浓度。

解答

$$K=\frac{[C][D]^2}{[A][B]}=1.8\times10^{-6}$$

下表中圆圈里的数字表示列出的顺序。

	初始		生成		消耗		平衡	
[A]	0	①	$\frac{1.0-x}{2}$	④			$0.50-0.50x\simeq0.50$	⑤
[B]	0	①	$\frac{1.0-x}{2}$	④			$0.50-0.50x\simeq0.50$	⑤
[C]	1.0	①			$\frac{1.0-x}{2}$	④	$0.50+0.50x\simeq0.50$	⑤
[D]	1.0	①			$1.0-x$	③	x	②

②因为 D 比 C 消耗得快且平衡常数 K≪1，则设 D 的平衡浓度等于 x。③因为 D 的初始浓度为 1.0 而平衡浓度为 x，则反应量为 $1.0-x$。④由化学方程式的系数关系可得到其他物质产生或消耗的量，⑤通过计算可得到其他物质的平衡浓度。

$$K=\frac{0.50x^2}{(0.50)(0.50)}=1.8\times10^{-6} \qquad x^2=9.0\times10^{-7}$$

$$x=9.5\times10^{-4}\text{mol/L}=[D] \qquad [C]=[B]=[A]=0.50\text{mol/L}$$

20.28 在温度为 90℃时，化学反应：$H_2(g)+S(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$ 的平衡常数 $K=6.8\times10^{-2}$。在 1.0L 容器中加入 0.20mol 氢气和 1.0mol 硫并加热到 90℃，求达到平衡时硫化氢的分压为多少？

解答

$$K=\frac{[H_2S]}{[H_2]}=6.8\times10^{-2}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[H_2]$	0.20		x	$0.20-x\simeq0.20$
$[H_2S]$	0.00	x		x

$$K=\frac{x}{0.20}=6.8\times10^{-2} \qquad x=1.4\times10^{-2}\text{mol/L}$$

$$P(H_2S)=\left(\frac{n}{V}\right)RT=(1.4\times10^{-2}\text{mol/L})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(363\text{K})=0.42\text{atm}$$

20.29 在 1.0L 容器中加入 A、B 和 C 的量分别为 1.0mol、2.0mol 和 3.0mol，当化学反应：$A+2B \rightleftharpoons 2C$ 达到平衡时，C 的含量为 1.4mol/L，求此反应的平衡常数。

解答

$$K=\frac{[C]^2}{[A][B]^2}$$

	初始	生成	消耗	平衡
[A]	1.0	0.80		1.8
[B]	2.0	1.6		3.6
[C]	3.0		1.6	1.4

$$K=\frac{(1.4)^2}{(1.8)(3.6)^2}=8.4\times10^{-2}$$

20.30 在 1.00L 容器中加入 3.00molA 和 1.00molB，其发生如下的化学反应：$A(g)+B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$，当反应达到平衡时容器中含有 0.50mol 的 C，求此反应的平衡常数。

解答

$$K=\frac{[C]^2}{[A][B]}$$

	初始	生成	消耗	平衡
[A]	3.00		0.25	2.75
[B]	1.00		0.25	0.75
[C]	0.00	0.50		0.50

$$K=\frac{(0.50)^2}{(0.75)(2.75)}=0.12$$

20.31 化学反应 $A+2B \rightleftharpoons C+D$ 的平衡常数为 1.0×10^{8}。(a)如果在 1.0L 容器中加入 1.0molA 和 3.0molB，求达到平衡时 A 的浓度。(b)如果在 1.0L 容器中加入 1.0molC 和 3.0molD，求达到平衡时 B 的浓度。

解答

$$K=\frac{[C][D]}{[A][B]^2}=1.0\times10^{8}$$

(a)

	初始	生成	消耗	平衡
[A]	1.0		$1.0-x$	x
[B]	3.0		$2.0-2x$	$1.0+2x\simeq1.0$
[C]	0.0	$1.0-x$		$1.0-x\simeq1.0$
[D]	0.0	$1.0-x$		$1.0-x\simeq1.0$

$$K=\frac{(1.0)(1.0)}{x(1.0)^2}=1.0\times10^{8}\qquad x=[A]=1.0\times10^{-8}\text{mol/L}$$

(b)

	初始	生成	消耗	平衡
[A]	0.0	x		x
[B]	0.0	$2x$		$2x$
[C]	1.0		x	$1.0-x\simeq1.0$
[D]	3.0		x	$3.0-x\simeq3.0$

$$K=\frac{(3.0)(1.0)}{x(2x)^2}=1.0\times10^{8}\qquad 4x^3=3.0\times10^{-8}$$

$$x=\sqrt[3]{7.5\times10^{-9}}=2.0\times10^{-3}=[A]\qquad [B]=2x=4.0\times10^{-3}\text{mol/L}$$

20.32 在一定温度下，CO 与 O_2 反应生成 CO_2 的反应的平衡常数为 5.0×10^3L/mol。如果在 1.0L 容器中加入 CO 和 O_2 各 1.0mol，求达到平衡时 CO 的浓度。

解答

$$2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2\qquad K=\frac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]}=5.0\times10^3$$

	初始	生成	消耗	平衡
[CO]	0.50		$0.50-x$	x
[O_2]	0.50		$(0.50-x)/2$	$0.25+x/2\approx0.25$
[CO_2]	0.00	$0.50-x$		$0.50-x\approx0.50$

$$K=\frac{(0.50)^2}{x^2(0.25)}=5.0\times10^3\quad x^2=0.20\times10^{-3}=2.0\times10^{-4}\quad x=1.4\times10^{-2}\text{mol/L}=[CO]$$

20.33 在水溶液中 HCHO 聚合生成 $C_6H_{12}O_6$，反应式如下：

$$6HCHO \longrightarrow C_6H_{12}O_6$$

理论计算的平衡常数为 6×10^{22}，如果达到平衡时 $C_6H_{12}O_6$ 的浓度为 1.0mol/L，此时 HCHO 的浓度为多少？

解答

$$6HCHO \longrightarrow C_6H_{12}O_6\qquad K=\frac{[C_6H_{12}O_6]}{[HCHO]^6}=\frac{1.00}{[HCHO]^6}=6\times10^{22}$$

$$[HCHO]^6=\frac{1.00}{6\times10^{22}} \qquad [HCHO]=1.6\times10^{-4}\text{mol/L}$$

20.34 在46℃时，分解反应

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

的平衡常数K_p为0.66atm，求N_2O_4在46℃总压为380torr[1]时的分解百分率及平衡时N_2O_4和NO_2的分压各是多少？

解答

$$K_p=\frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)}=0.66 \quad P(NO_2)+P(N_2O_4)=380\text{torr}=0.500\text{atm}$$

$$\frac{P^2}{0.500-P}=0.66$$

$$P^2+0.66P-0.33=0$$

$$P(NO_2)=0.332\text{atm} \qquad P(N_2O_4)=0.168\text{atm}$$

因为每分解1molN_2O_4就生成2molNO_2，则N_2O_4的分解百分率为

$$\frac{0.5P(NO_2)}{P(N_2O_4)}=\frac{0.5(0.332\text{atm})}{[0.5(0.332)+0.168]\text{atm}}\times100\%=50\%$$

20.35 在1.0L容器中分别加入2.0molN_2和3.0molH_2，求平衡时NH_3的浓度。只列出求解方程，不用解出。已知平衡常数$K=0.444$。

解答

$$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad K=\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}=0.444$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[NH_3]$	0	$2x$		$2x$
$[N_2]$	2.0		x	$2.0-x$
$[H_2]$	3.0		$3x$	$3.0-3x$

$$\frac{(2x)^2}{(2.0-x)(3.0-3x)^3}=0.444$$

此题中的x不能忽略。

20.36 在1.0L容器中加入1.0 mol G、2.0 mol J和0.50 mol D，求达到平衡时T的浓度。

$$2G+J \rightleftharpoons D+2T \qquad K=1.5\times10^{-3}$$

解答

$$K=\frac{[D][T]^2}{[G]^2[J]}=1.5\times10^{-3}$$

	初始	生成	消耗	平衡
[G]	1.0		$2x$	$1.0-2x\approx1.0$
[J]	2.0		x	$2.0-x\approx2.0$
[D]	0.50	x		$0.50+x\approx0.50$
[T]	0	$2x$		$2x$

$$K=\frac{(0.50)(2x)^2}{(1.0)^2(2.0)}=x^2=1.5\times10^{-3} \qquad x=0.039 \quad 2x=[T]=0.078$$

20.37 化学反应：$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$，初始时在1.0L容器中加入$NO_2$和$N_2O_4$各1.0mol，当反应达到平衡时容器中还剩余0.75mol N_2O_4，此反应的平衡常数为多少？

解答

	初始	生成	消耗	平衡
$[NO_2]$	1.0		0.50	1.50
$[N_2O_4]$	1.0	0.25		0.75

1) 非法定单位，1torr=1mmHg=1.333×10^2Pa。——译者注

$$K=\frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}=\frac{(0.75)}{(1.50)^2}=0.33$$

20.38 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$，在 10.0L 容器中加入 1.00 mol PCl_5 并加热到 250℃，已知在 250℃时分解反应的 $K=0.041$，求达到平衡时有多少摩尔的 Cl_2 生成？

解答

$$K=\frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}=0.041$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[PCl_3]$		x		x
$[Cl_2]$		x		x
$[PCl_5]$	0.100		x	$0.100-x$

$$K=\frac{x^2}{(0.100-x)}=0.041 \qquad x=\frac{-0.041+\sqrt{(0.041)^2+4(0.0041)}}{2}=0.047\text{mol/L}$$

$$(0.047\text{mol/L})(10.0\text{L})=0.47\text{mol}$$

20.39 $H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$，当 46.0g I_2 和 1.00g H_2 加热到 470℃并达到平衡时，I_2 只剩下 1.9g。(a)求平衡时混合物中各气体的物质的量为多少？(b)求此反应的平衡常数。

解答　因为方程式两边气体物质的量相等，所以可以用物质的量之比代替浓度之比来求平衡常数。

$$(46.0\text{g } I_2)\left(\frac{1\text{mol } I_2}{254\text{g } I_2}\right)=0.181\text{mol } I_2 \text{ 初始量} \qquad (1.00\text{g } H_2)\left(\frac{1\text{mol } H_2}{2.00\text{g } H_2}\right)=0.500\text{mol} H_2$$

$$(1.9\text{g } I_2)\left(\frac{1\text{mol } I_2}{254\text{g } I_2}\right)=0.0075\text{mol } I_2 \text{ 平衡量}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[I_2]$	0.181		0.174	0.0075
$[H_2]$	0.500		0.174	0.326
$[HI]$	0	2(0.174)		0.348

$$K=\frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}=\frac{(0.348)^2}{(0.326)(0.0075)}=50$$

20.40 在 30L 真空容器中加入 H_2 和 I_2 各 1mol 并加热到 470℃，用题 20.39 中的 K 值，求(a)达到平衡时，还有多少 I_2 没有反应？(b)容器里的总压为多少？(c)平衡时 I_2 和 HI 的分压各为多少？(d)如果在此平衡体系中再加入 1molH_2，求达到平衡时还有多少 I_2 没有反应？

解答　(a)

$$K=\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}=\frac{(2x)^2}{(1.00-x)^2}=50$$

则 $2x=7.1(1.00-x)$　$x=0.78$mol I_2 反应　$1.00-x=0.22$mol I_2 剩余

(b)此反应在 470℃下进行时，气体的物质的量不变，因此平衡时气体的物质的量仍为 2.00mol。

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(2.00\text{mol})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(743\text{K})}{30\text{L}}=4.1\text{atm}$$

(c) $$P(I_2)=\frac{(0.22\text{mol})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(743\text{K})}{30\text{L}}=0.45\text{atm}$$

$$P(HI)=\frac{(1.56\text{mol})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(743\text{K})}{30\text{L}}=3.17\text{atm}$$

(d) $$K=\frac{(2x)^2}{(1.00-x)(2.00-x)}=50$$

$$4x^2=(2.00-3.00x+x^2)50 \quad 46x^2-150x+100=0$$

$$x=\frac{+150\pm\sqrt{(-150)^2-400(46)}}{92}=2.2\text{mol}\ (\text{不可能})\text{或 } 0.93\text{mol}$$

1.00mol(初始量)－0.93mol(反应量)＝0.07mol(未反应量)

20.41 I_2在水中的饱和浓度为 0.330g/L，由于存在化学平衡：$I_2(aq)+I^- \rightleftharpoons I_3^-$，所以在 KI 溶液中 I_2的溶解度大大增加，在 0.100mol/LKI 溶液中 I_2的实际溶解度为 12.5g/L，其中大部分转化成 I_3^-，假设在所有 I_2饱和溶液中 I_2的浓度是一样的，求上述平衡的平衡常数。当加入水稀释 I_2在 KI 溶液中形成的饱和溶液时，对平衡有何影响？

解答 $(0.330\text{g } I_2)\left(\frac{1\text{mol } I_2}{254\text{g } I_2}\right)=1.30\times10^{-3}\text{mol}$ $\quad (12.5\text{g } I_2)\left(\frac{1\text{mol } I_2}{254\text{g } I_2}\right)=0.0492\text{mol}$

$$K=\frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

平衡时 $[I_2]=1.30\times10^{-3}\text{mol/L}$ $\quad [I_3^-]=(0.0492\text{mol/L})-(0.00130\text{mol/L})=0.0479\text{mol/L}$

$$[I^-]=(0.100\text{mol/L})-(0.0479\text{mol/L})=0.0521\text{mol/L}$$

$$K=\frac{0.0479}{(1.30\times10^{-3})(0.0521)}=707$$

则平衡逆向移动。

20.42 对于化学平衡：

$$p\text{-二甲基醌}+\text{亚甲白}\rightleftharpoons p\text{-氢化二甲基醌}+\text{亚甲蓝}$$

亚甲蓝与亚甲白颜色的差异很易于观察。在 p-二甲基醌与 p-氢化二甲基醌的浓度分别为 0.0120mol/L 和 0.24mol/L 的 1.00L 溶液中加入 1mmol 亚甲蓝，当达到平衡时发现有 4.0%的亚甲蓝转变成了亚甲白，求此反应的平衡常数。

解答 $$K=\frac{[p\text{-氢化二甲基醌}][\text{亚甲蓝}]}{[p\text{-二甲基醌}][\text{亚甲白}]}=\frac{(0.24)(0.96\times10^{-3})}{(0.012)(0.040\times10^{-3})}=480$$

20.43 化学反应：H_3BO_3＋丙三醇$\rightleftharpoons$(H_3BO_3-丙三醇)的平衡常数为 0.90。如果要使 H_3BO_3的转化率为 60%，则在 0.10mol/LH_3BO_3溶液中丙三醇的浓度应达到多少？

解答 $$K=\frac{[\text{配合物}]}{[H_3BO_3][\text{丙三醇}]}=0.90 \qquad \frac{[\text{配合物}]}{[H_3BO_3]}=\frac{60}{40}=1.5$$

$$K=\frac{1.5}{[\text{丙三醇}]}=0.90 \qquad [\text{丙三醇}]=1.5/0.90=1.7\text{mol/L}$$

20.44 S^{2-} 在碱性溶液中与固体硫反应生成 S_2^{2-}、S_3^{2-}、S_4^{2-} 等多硫化合物，S^{2-}与 S 反应分别生成 S_2^{2-} 和 S_3^{2-} 的平衡常数为 12 和 130。求 S_2^{2-} 和 S 反应生成 S_3^{2-} 的平衡常数值。

解答 为了避免混淆，我们用角标表示各个反应的平衡常数。因为固体硫总是处于标准态，所以平衡常数表达式中只有硫离子的浓度。

$$S+S^{2-}\rightleftharpoons S_2^{2-} \qquad K_1=[S_2^{2-}]/[S^{2-}]=12 \qquad ①$$

$$2S+S^{2-}\rightleftharpoons S_3^{2-} \qquad K_2=[S_3^{2-}]/[S^{2-}]=130 \qquad ②$$

$$S+S_2^{2-}\rightleftharpoons S_3^{2-} \qquad K_3=[S_3^{2-}]/[S_2^{2-}] \qquad ③$$

要求的 K_3 等于在固体硫达平衡的溶液中 S_3^{2-} 与 S_2^{2-} 的平衡浓度之比。此溶液中必定存在 S^{2-}，它是由第一个反应的逆反应产生的。因为溶液中存在四种硫离子 S,S^{2-},S_2^{2-} 和 S_3^{2-} 形式，所以上述各平衡表达式都必须满足。因为

$$\frac{[S_3^{2-}]}{[S_2^{2-}]}=\frac{[S_3^{2-}]/[S^{2-}]}{[S_2^{2-}]/[S^{2-}]} \quad \text{即} \quad K_3=\frac{K_2}{K_1}=\frac{130}{12}=11$$

所以这三个等式并不是完全独立的。当一化学平衡(本题中的②)可以写成是另外两个化学平衡(本题中的①和③)的和时，有 $K_2=K_1K_3$。

20.3 K_p

注意：混合理想气体的体积百分比可用物质的量的百分比来代替。

20.45 在 127℃时下面反应的 $K=49$：

$$A(g)+B(s)\rightleftharpoons C(g)+D(g)$$

求此反应的 K_p。

解答 $$K=\frac{[C][D]}{[A]}=\frac{(P_C/RT)(P_D/RT)}{P_A/RT}=\frac{K_p}{RT}=49\text{mol/L}$$

$$K_p=(49\text{mol/L})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(400\text{K})=1.6\times10^3\text{atm}$$

20.46 在 N_2，H_2 和 NH_3 达成的平衡体系中，(a)加入 He 对各气体的分压将有何影响？(b)加入 He 是否会引起平衡的移动？

解 (a)加入 He(*g*)对各气体的分压没有影响。(b)也不会引起平衡的移动，因为

$$K_p=\frac{P(NH_3)^2}{P(N_2)P(H_2)^3}$$

20.47 推导出有气体参加的化学反应的 K 和 K_p 的关系式：$K_p=K(RT)^{\Delta n}$。其中 Δn 是产物与反应物中气体的物质的量之差。

解 设有反应

$$aA(g)+bB(s)\longrightarrow cC(g)+dD(s) \qquad K=\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

固体的活度均为 1，气体的浓度以 mol/L 为单位。则

$$\frac{n}{V}=\frac{P}{RT} \qquad K=\frac{(P_C/RT)^c}{(P_A/RT)^a}=K_p(RT)^{a-c} \quad K_p(RT)^{-\Delta n} \qquad K_p=K(RT)^{\Delta n}$$

20.48 在 10.0L 真空容器中，0.500molH_2 和 0.500molI_2 在 448℃时进行如下反应：

$$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$$

以 1mol/L 为标准态，其 $K=50$。求(a)K_p？(b)容器中总压为多少？(c)平衡时还有多少 I_2 没有反应？(d)平衡时各气体的分压为多少？

解 (a)化学方程式两边气体物质的量相等，因此体积或压力的改变对反应没有影响，且 $K_p=K=50$。证明如下：

$$K=\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}=\frac{\left[\frac{n(HI)}{10}\right]^2}{\left[\frac{n(H_2)}{10}\right]\left[\frac{n(I_2)}{10}\right]}=\frac{n(HI)^2}{n(H_2)n(I_2)}$$

则

$$K_p=\frac{P(HI)^2}{P(H_2)P(I_2)}=\frac{\left\{\frac{n(HI)}{n(总)}\times P(总)\right\}^2}{\left\{\frac{n(H_2)}{n(总)}\times P(总)\right\}\left\{\frac{n(I_2)}{n(总)}\times P(总)\right\}}=\frac{n(HI)^2}{n(H_2)n(I_2)}=K$$

(b)发生反应前气体的总物质的量为 0.5+0.5=1，反应过程中气体的总物质的量不变，因为总压只取决于气体的总物质的量，则由理想气体状态方程得：

$$P(总)=\frac{n(总)RT}{V}$$

$$=\frac{(1.00\text{mol})(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(721\text{K})}{10\text{L}}=5.9\text{atm}$$

(c)设有 x mol 的 I_2 发生反应。

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
初始值	0.5		0.5		0
变化值	$-x$		$-x$		$2x$
平衡值	$0.5-x$		$0.5-x$		$2x$

由化学方程式可知每生成 2mol HI 就有 1mol 的 H_2 发生反应，则由(a)中 K 的表达式可得：

$$K=50=\frac{(2x)^2}{(0.5-x)(0.5-x)} \quad 或 \quad \sqrt{50}=7.1=\frac{2x}{0.5-x}$$

解之得 $x=0.39$，因此平衡时还剩余 0.5−0.39=0.11mol I_2。

(d) $P(I_2)=\frac{n(I_2)}{n(总)}\times(总压)=\left(\frac{0.11}{1}\right)(5.9\text{atm})=0.65\text{atm}$

$P(H_2)=P(I_2)=0.65\text{atm}$

$P(HI)=(总压)-[P(H_2)+P(I_2)]=5.9-1.3=4.6\text{atm}$

或 $P(HI)=\frac{n(HI)}{n(总)}\times(总压)=\left(\frac{0.78}{1}\right)(5.9\text{atm})=4.6\text{atm}$

20.49 化学反应：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

在800℃时 $K_p = 1.16atm$，如果把20.0g $CaCO_3$加入到10.0L容器中并加热到800℃，求达到平衡时还有多少$CaCO_3$没有反应（以百分率表示）？

解 $K_p = P(CO_2) = 1.16atm$　$n(CO_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.16atm)(10.0L)}{(0.0821L \cdot atm/mol \cdot K)(1073K)} = 0.132mol$

$CaCO_3$的初始物质的量 $= \frac{20.0g}{100g/mol} = 0.200mol$　$CaCO_3$的分解百分率 $= \frac{0.132mol\ CO_2}{0.200mol\ CaCO_3} = 66.0\%$

则还剩余34.0%没有反应。

20.50 在800K时，有化学反应：

$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

推导出其K与K_p的关系式。

解 由题20.47可得

$$K_p - K/(RT)^2 = K/(0.0821)^2(800)^2 = 2.32 \times 10^{-4} K$$

20.51 在27℃和1.00atm时N_2O_4分解为NO_2的分解百分率为20.0%，求(a)K_p；(b)在27℃和总压为0.10atm时N_2O_4的分解率；(c)27℃时，在20L的容器中含有69g N_2O_4样品，平衡时N_2O_4的分解率为多少？

解 (a)每分解1.00mol N_2O_4就有2.00mol的NO_2产生，因为题中没有告诉体积的大小或物质的质量，设初始时有1.00mol的N_2O_4。已知总压为1.00atm，各物质的分压见下表：

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
初始值	1.00		0
改变值	−0.20		+0.40
平衡值	1.00−0.20=0.80		0.40
摩尔分数	$\frac{0.80}{0.80+0.40}=0.67$		$\frac{0.40}{0.80+0.40}=0.33$
分压=(摩尔分数)(1atm)	0.67atm		0.33atm

则

$$K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{(0.33)^2}{0.67} = 0.17$$

(b)设总压为0.100atm，在平衡时N_2O_4的分解百分率为α，则

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
初始值	1		0
改变值	$-\alpha$		2α
平衡值	$1-\alpha$		2α
摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
分压=(摩尔分数)(1atm)	$\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\times 0.10\right)$atm		$\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\times 0.10\right)$atm

由(a)中的$K_p = 0.17$得

$$0.17 = K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\times 0.10\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\times 0.10} = \frac{0.40\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

解之得$\alpha = 0.55 = 55\%$。

(c)如果样品全是 N_2O_4,则

$$\frac{69g}{92g/mol}=0.75mol$$

设 N_2O_4 的分解百分率为 α,列表如下

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
初始值 n	0.75		0
反应变化量	-0.75α		$+2(0.75\alpha)$
平衡值	$0.75(1-\alpha)$		1.50α

因为气体的总压不知道,则最简单的方法是由 Dalton 定律(第 5 章)直接求得气体的分压

$$P(N_2O_4)=\frac{n(N_2O_4)RT}{V}=\frac{[0.75(1-\alpha)mol](0.082L\cdot atm/K\cdot mol)(300K)}{20L}=0.92(1-\alpha)atm$$

$$P(NO_2)=\frac{n(NO_2)RT}{V}=\frac{1.50\alpha}{0.75(1-\alpha)}[0.92(1-\alpha)atm]\quad 1.84\alpha\ atm$$

则 $$0.17=K_p=\frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)}=\frac{(1.84\alpha)^2}{0.92(1-\alpha)}=\frac{3.68\alpha^2}{1-\alpha}$$

即 $$3.68\alpha^2+0.17\alpha-0.17=0$$

解之得 $$\alpha=\frac{-0.17\pm\sqrt{(0.17)^2+4(0.17)(3.68)}}{2(3.68)}=\frac{-0.17\pm1.59}{7.36}=-0.24\text{ 或 }+0.19$$

负值舍去,则得 N_2O_4 的分解百分率为 19%。

20.52 在 250℃和 2.00atm 时,在一容器中加入纯的 PCl_5,当达到平衡时 Cl_2 所占的体积百分比为 40.7%。

(a) 1. 求达到平衡时各气体的分压为多少?

2. 见题 20.38 的化学平衡,求在 250℃时 K_p 的值。

(b)如果温度仍为 250℃而混合气体膨胀到压力为 0.200atm 时,求

1. 达到平衡时 PCl_5 的分解率
2. 平衡时混合气体中 Cl_2 的体积百分比
3. 平衡时混合气体中 Cl_2 的分压

解答 $$PCl_5 \longrightarrow PCl_3+Cl_2$$

(a)1. 因为 PCl_3 和 Cl_2 的物质的量比是 1∶1,所以混合气体中其均为 40.7%。则 PCl_5 的百分比为

$$100.0-2(40.7)=18.6\%$$

$P(Cl_2)=P(PCl_3)=(2.00atm)(0.407)=0.814atm\quad P(PCl_5)=(2.00atm)(0.186)=0.372atm$

2. $K_p=\frac{P(Cl_2)P(PCl_3)}{P(PCl_5)}=\frac{(0.814atm)^2}{0.372atm}=1.78atm$

(b) $P(Cl_2)+P(PCl_3)+P(PCl_5)=0.200atm=2P(PCl_3)+\frac{P(PCl_3)^2}{1.78atm}$

$0.562P(PCl_3)^2+2P(PCl_3)-0.200=0$

$P(PCl_3)=0.097atm=P(Cl_2)\quad P(PCl_5)=\frac{(0.097)^2}{1.78}=5.29\times10^{-3}atm$

分解率$=\frac{P(PCl_3)}{P(PCl_3)+P(PCl_5)}=\frac{0.097}{0.097+0.00529}=0.948$

分解百分率$=0.948\times100\%=94.8\%$

Cl_2 摩尔分数$=\left(\frac{0.097}{0.097+0.097+0.00529}\right)\times100\%=48.7\%Cl_2$

20.53 在 500℃时,下面化学反应的平衡常数为 $3.90\times10^{-3}/atm$

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2\rightleftharpoons NH_3$$

如果在 500℃时在一容器中加入足量的氨使其在没有分解时压力达到 1.00atm,求达到平衡时 N_2、H_2 和 NH_3 的分压各为多少?

解答 $$K_p=\frac{P(NH_3)}{P(N_2)^{1/2}P(H_2)^{3/2}}=3.90\times10^{-3}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$P(NH_3)$	1.00		$1.00-x$	x
$P(N_2)$	0.00	$(1.00-x)/2$		$0.500-x/2\simeq 0.500$
$P(H_2)$	0.00	$3(1.00-x)/2$		$1.50-3x/2\simeq 1.50$

20.54 NH_4HS 的分解反应为

$$NH_4HS(g)\rightleftharpoons H_2S(g)+NH_3(g)$$

在某一温度下把固体 NH_4HS 加入到一烧瓶中，进行分解反应直到总压力达到 500torr。(a)求此分解反应的平衡常数值；(b)当温度不变时，在此平衡体系中加入 NH_3 直到其分压达到 700torr，则此时 H_2S 的分压和烧瓶中的总压各为多少？

解答 平衡常数表达式中只包含气体的压力

$$K_p=P(H_2S)P(NH_3)$$

(a)由化学方程式可知生成的两种气体的量之比为 1∶1，即 $P(H_2S)=P(NH_3)$。而总压力为 500torr，则各气体的分压均为 250torr＝250/760atm＝0.329atm。则

$$K_p=(0.329\text{atm})^2=0.108\text{atm}^2$$

(b)加入氨将使平衡向左移动，H_2S 的量将减少，但 K_p 不变，则

$$K_p=P(H_2S)P(NH_3)=0.108\text{atm}^2$$

$$P(H_2S)=\frac{K_p}{P(NH_3)}=\frac{0.108\text{atm}^2}{700/760\text{atm}}=0.117\text{atm}=89.3\text{torr}$$

$$P_{总}=P(H_2S)+P(NH_3)=789\text{torr}$$

20.55 在 817℃时，纯 CO_2 与炽热的石墨反应生成 CO，其 $K_p=10$。(a)在 817℃和总压为 4.0atm 的平衡状态下，分析各气体物质的情况，并求 CO_2 的平衡分压？(b)当 CO_2 的体积百分含量为 6%时，求气体的总压？

解答 (a)假设 CO_2 的初始含量为 1.0mol，设 CO_2 的转化率为 α。

	$CO_2(g)$	$+C(s)\rightleftharpoons$	$2CO(g)$
初始时 n:	1		0
反应变化量:	$-\alpha$		2α
平衡时 n:	$1-\alpha$		2α
分压:	$\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\times 4.0\right)$atm		$\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\times 4.0\right)$atm

因为固体本身就是标准态，所以平衡常数表达式中没有石墨。

$$K_p=\frac{P(CO)^2}{P(CO_2)}\quad 或\quad 10=\frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\times 4.0\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\times 4.0}=\frac{16\alpha^2}{1-\alpha^2}\quad 或\quad 26\alpha^2=10$$

解之得 $\alpha=\sqrt{10/26}=0.62$，然后代入得

$$平衡时\ CO_2\ 的摩尔分数=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}=\frac{0.38}{1.62}=23\%$$

$$平衡时\ CO\ 的摩尔分数=\frac{2\alpha}{1+\alpha}=77\%$$

$$P(CO_2)=(0.23\times 4.0)\text{atm}=0.92\text{atm}$$

(b)设气体的总压为 a atm，并以 1atm 为标准态，则得

CO_2 的百分含量＝6.0%　　CO 的百分含量＝100%－6.0%＝94%

因此，$P(CO_2)=0.060a$，$P(CO)=0.94a$，且

$$K_p=10=\frac{(0.94a)^2}{0.060a}\qquad 解得\ a=0.68$$

不用求解就可以预测 6.0%CO_2 气体的分压小于 4.0atm，因为压力降低时平衡向气体分子数

增加的方向移动。平衡气体中(b)的CO(为分子数多的那边)占94%,大于(a)的77%。

20.56 在120℃时,当空气中CO_2的含量为1.00%时,能否阻止Ag_2CO_3的分解?

$$Ag_2CO_3(g) \rightleftharpoons Ag_2O(s)+CO_2(g) \qquad 120℃时\ K_p=0.0095$$

如果要使该反应在120℃时能够正向进行,则CO_2的分压需降为多少?

解答 因为固体本身就是标准态,所以在平衡常数表达式中没有固体。则

$$K_p=P(CO_2)=0.0095$$

由此可得CO_2的分压为0.0095atm,这是其与两固体Ag_2CO_3和Ag_2O处于平衡时的分压。如果在密封容器中放入Ag_2CO_3,将有少量Ag_2CO_3分解生成CO_2和Ag_2O,直到CO_2的分压等于0.0095atm,系统达到平衡,分解反应停止。假如CO_2的分压大于0.0095atm,分解反应将逆向进行,Ag_2O将全部转化为Ag_2CO_2,不再有三种化合物之间的平衡,也就是说没有Ag_2CO_2分解。

另一方面,当CO_2的分压小于这一值时,Ag_2CO_2将分解,其分解量取决于周围空气的流动情况。如果空气是静止的则只有少量的Ag_2CO_3分解就可使CO_2的分压达到平衡值。如果空气流动很快,与Ag_2CO_3接触的CO_2将被带走,则Ag_2CO_3需进一步分解以使CO_2的分压达到平衡值。

在一定温度下(大于120℃)的开口容器中,当CO_2的分压为1atm,不论空气的流动性如何,Ag_2CO_2都会逐渐分解完。在这一温度下,分解产生的CO_2会扩散,而周围空气中的CO_2又被进一步分解产生的CO_2所补充。

20.57 对于化学平衡:

$$SnO_2(s)+2H_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)+Sn(l)$$

计算在下列各情况下K_p的值:(a)在900K时,H_2在混合气体中的体积比为45%;(b)在1100 K时,H_2在混合气体中的体积比为24%;(c)你认为升高温度还是降低温度有助于Sn含量的减少?

解答

$$K_p=P(H_2O)^2/P(H_2)^2$$

(a) $K_p=\left(\frac{0.55}{0.45}\right)^2=1.5$　　(b) $K_p=\left(\frac{0.76}{0.24}\right)^2=10$

(c)升高温度有利于反应逆向进行(同时也加快反应的速度),即有助于Sn含量的减少。

20.58 下列各反应在0℃时的平衡常数值已给出:

$$SrCl_2 \cdot 6H_2O(s) \rightleftharpoons SrCl_2 \cdot 2H_2O(s)+4H_2O(g) \qquad K_p=6.89\times10^{-12}$$

$$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O(s)+5H_2O(g) \qquad K_p=5.25\times10^{-13}$$

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2SO_4(s)+10H_2O(g) \qquad K_p=4.08\times10^{-25}$$

0℃时水的蒸气压为4.58torr。

(a)计算0℃时,分别与$SrCl_2 \cdot 6H_2O$,$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$和$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$共存的气态水的压力值为多少?

(b)0℃时$SrCl_2 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$和Na_2SO_4中谁的干燥效果最好?

(c)0℃时当相对湿度为多少时暴露在空气中的$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$会风化?

(d)0℃时当相对湿度为多少时暴露在空气中的Na_2SO_4会潮解?

解答 (a) $K_p=P(H_2O)^4=6.89\times10^{-12}$　　$P(H_2O)=1.62\times10^{-3}atm=1.23torr$

$K_p=P(H_2O)^5=5.25\times10^{-13}$　　$P(H_2O)=3.50\times10^{-3}atm=2.66torr$

$K_p=P(H_2O)^{10}=4.08\times10^{-25}$　　$P(H_2O)=3.64\times10^{-3}atm=2.77torr$

(b)$SrCl_2 \cdot 2H_2O$,因为与之平衡的水的蒸气压最低。

(c)在水的蒸气压低于2.77torr时,也即相对湿度低于$\frac{2.77torr}{4.58torr}\times100\%=60.5\%$时水合物将会风化。

(d)当相对湿度大于60.5%时Na_2SO_4将会潮解。

20.59 气体的潮湿度常用露点来表示,露点是指潮湿气体要成为饱和水蒸气必先冷凝到的温度。在这一温度时,水或者冰(取决于温度)将在固体表面上析出。

用露点实验来验证$CaCl_2$的干燥效果,把0℃的空气缓慢地通过装有$CaCl_2$的托盘,然后又通过一装有铜棒的密封的玻璃容器中,铜棒的外面部分浸在干冰中从而使

其得到冷却，玻璃容器中铜棒的温度由热电偶来测量。在铜棒冷却的过程中观测到最先出现霜结晶的温度为－43℃。在此温度下冰的蒸气压为0.07torr。假设由于$CaCl_2$干燥作用而转变成$CaCl_2 \cdot 2H_2O$。求在此温度时下面反应的K_p。

$$CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \rightleftharpoons CaCl_2(s) + 2H_2O(g)$$

解答 在－43℃时，$P(H_2O)=0.07\text{torr}$

$$K_p = P(H_2O)^2 = \left(\frac{0.07}{760}\text{atm}\right)^2 = 8\times10^{-9}\text{atm}^2$$

20.60 986℃时化学反应：

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

的平衡常数等于0.63。在总压为2.00atm时把1.00mol水蒸气与3.00mol CO相混合并使其达到平衡。则

(a)平衡时有多少mol的H_2产生？

(b)在平衡混合气体中各气体的分压为多少？

解答

$$K_p = \frac{P(CO_2)P(H_2)}{P(CO)P(H_2O)} = 0.63$$

因为在反应过程中气体物质的量不变，则压力也不会改变。又因为4.00mol气体的压力为2.00atm，则1mol气体的压力为0.500atm。

	初始	生成	消耗	平衡
$P(CO)$	3.00/2.00		x	$1.50-x$
$P(H_2O)$	1.00/2.00		x	$0.500-x$
$P(CO_2)$	0	x		x
$P(H_2)$	0	x		x

$$\frac{x^2}{(1.50-x)(0.500-x)} = 0.63 \quad 0.73x^2 + 1.26x - 0.472 = 0$$

$$x = 0.34\text{atm} = P(CO_2) = P(H_2)$$

$$P(H_2O) = 0.500 - x = 0.16\text{atm} \quad P(CO) = 1.50 - x = 1.16\text{atm}$$

则H_2的物质的量为2.00(0.34)＝0.68mol

20.61 $2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$。如果在25℃和总压为0.25atm时NOBr的分解百分率为34%，求在此温度下此分解反应的K_p。

解答

$$P(NO) = 2P(Br_2)$$

因为NOBr的分解百分率为34%，则

$$P(NOBr) = 0.66P^\ominus(NOBr) \quad [P^\ominus(NOBr)\text{表示初压}]$$

$$P(NO) = 0.34P^\ominus(NOBr) \qquad P(Br_2) = 0.17P^\ominus(NOBr)$$

$$P(NOBr) + P(NO) + P(Br_2) = 0.25\text{atm}$$

$$0.66P^\ominus + 0.34P^\ominus + 0.17P^\ominus = 0.25\text{atm}$$

$$1.17P^\ominus = 0.25\text{atm}$$

$$P^\ominus(NOBr) = \frac{0.25\text{atm}}{1.17} = 0.214\text{atm}$$

$$P(NOBr) = (0.66)(0.214\text{atm}) = 0.14\text{atm} \quad P(NO) = (0.34)(0.214\text{atm}) = 0.073\text{atm}$$

$$P(Br_2) = 0.17(0.214\text{atm}) = 0.036\text{atm}$$

$$K_p = \frac{P(NO)^2P(Br_2)}{P(NOBr)^2} = 0.0098\times10^{-3}$$

20.62 什么情况下$CuSO_4 \cdot 5H_2O$会在25℃时风化，在此温度时$CuSO_4 \cdot 3H_2O$的干燥性如何？

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

已知25℃时$K_p = 1.086\times10^{-4}\text{atm}^2$，水的蒸气压为23.8torr。

解答　盐的风化也就是其在空气中失水。当与盐平衡的水蒸气的压力大于空气中水蒸气的压力时就会发生这一现象。$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的风化也就是其失去两分子水转变成 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$。运用上面的反应式，因 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 都是固体，则得

$$K_p = P(H_2O)^2 = 1.086\times10^{-4}$$

其中 $P(H_2O)$ 是水蒸气与两个固体平衡时的分压，解之得

$$P(H_2O) = 1.042\times10^{-2}\text{atm} = (1.042\times10^{-2}\text{atm})(760\text{torr/atm}) = 7.92\text{torr}$$

因为 $P(H_2O)$ 小于此温度时水的蒸气压，则 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 不会风化，只有在空气中水蒸汽的压力小于 7.92torr 时其才会风化，也即相对湿度要低于

$$\frac{7.92\text{torr}}{23.8\text{torr}} = 0.333 = 33.3\%$$

$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 可与两个水结合生成 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 从而起到干燥的作用，其平衡式也同上，而其水蒸气的压力恒等于 7.92torr。也就是说，$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 能使任何体积的气体的湿度降为 7.92torr，但不能使其比这个数值更低。

要知道 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 的干燥性能，需知道另一个方程式，也即 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 失水反应的方程式：

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

20.4　热力学平衡

20.63　如果 K 在数值上不等于 K_p，如何理解下面两个等式？

$$\Delta G^\ominus = -2.30RT\log K \qquad \Delta G^\ominus = -2.30RT\log K_p$$

解答　两个 $\Delta G^\ominus$ 的值不相等。第一个 $\Delta G^\ominus$ 是指所有反应物和产物均为 1mol/L 的标准态，第二个 $\Delta G^\ominus$ 是指所有反应物和产物均为 1atm 的标准态。

20.64　27℃时化学反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$ 的平衡常数 $K=10$，求此反应的 ΔG 和 $\Delta G^\ominus$ 值。

解答　在任何平衡体系中均有 $\Delta G=0$

$$\Delta G^\ominus = -2.30RT\log K = -2.30(8.31\text{J/K})(300\text{K})(1.0) = -5.73\text{kJ}$$

20.65　下列哪个为某反应达到平衡时的正确表达式？

(a) $\Delta G = -2.30RT\log K$　　(b) $\Delta G = 2.30RT\log K$

(c) $\Delta G^\ominus = -2.30RT\log K$　　(d) $\Delta G^\ominus = 2.30RT\log K$

解答　(c)。平衡时 $\Delta G=0$，$\Delta G^\ominus$ 值越大，反应越不可能自发地进行，平衡常数也就越小。

20.66　490℃时化学反应 $H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 的平衡常数 $K_p=45.9$，求此温度时反应的 $\Delta G^\ominus$ 值。

解答　$\Delta G^\ominus = -2.30RT\log K = -2.30(1.987\text{cal/K})(763\text{K})(\log 45.9) = -5.79\times10^3\text{cal}$

$$= -5.79\text{kcal}$$

20.67　在 298K 时发生的化学反应：

$$A(g)+B(g) \rightleftharpoons D(g)+C(g)$$

已知 $\Delta H^\ominus = -29.8\text{kcal}$　和　$\Delta S^\ominus = -0.100\text{kcal/K}$

求此反应的平衡常数值为多少？

解答

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = (-29.8\text{kcal}) - (298\text{K})(-0.100\text{kcal/K}) = 0.0$$

$$\Delta G^\ominus = -2.30RT\log K = 0.0$$

$$\log K = 0.0$$

$$K = 1.0$$

20.68　在 300K 时 A 和 B 各 2.0mol 发生如下的化学反应，求平衡时 C 与 A 浓度之比。

$$A+B \rightleftharpoons C+D \qquad \Delta G^\ominus = 460\text{cal}$$

解答

$$-\Delta G^\ominus = 2.30RT\log K$$

改变 R 的单位，则

$$\log K=\frac{-460\text{cal}}{(2.30)(1.99\text{cal/K})(300\text{K})}=-0.336 \qquad K=0.461=\frac{[C][D]}{[A][B]}=\frac{[C]^2}{[A]^2}$$

$$\frac{[C]}{[A]}=\sqrt{0.461}=0.679$$

20.69 推测在 298K 时 SO_2能否还原 CuO。

$$SO_2(g)+CuO(s)\longrightarrow Cu(s)+SO_3(g)$$

解答 查表 18.21 中的生成焓值可得上述反应的焓变为 4.1kcal，同理查表 18.5 可得熵变值为 −0.60cal/K，则

$$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus=14.1\text{kcal}-(298\text{K})(-0.60\times10^{-3}\text{kcal/K})=14.3\text{kcal}$$

因为计算所得的 Gibbs 自由能变化值为正，此反应不能发生。

20.70 计算 25℃时由单质生成 1mol 水的标准熵变和 Gibbs 自由能变化值。

解答

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta S_f^\ominus=S^\ominus(H_2O)-S^\ominus(H_2)-\frac{1}{2}S^\ominus(O_2)=16.73-31.21-24.50=-38.98\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus$ 由表 18.2 查得 $\Delta H_f^\ominus$，则

$$\Delta G_f^\ominus=-68\,320-298(-38.98)=-56\,700\text{cal/mol}=-56.7\text{kcal/mol}$$

20.71 乙醇与乙酸各 1.00mol 在室温下相混合，平衡时酯和水均为 2/3mol。则(a)平衡常数为多少？(b)$\Delta G^\ominus$为多少？(c)当 3.00mol 醇与 1.00mol 酸相混合达到平衡时，有多少摩尔的酯生成？已知在此反应温度时各物质均为液态。

解答 (a)

	乙醇	酸	酯	水
	$C_2H_5OH(l)+$	$CH_3COOH(l)\rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5(l)+$	$H_2O(l)$
(1) 初始时物质的量	1	1	0	0
(2) 反应变化值	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$
(3) 平衡时物质的量	$1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$	$1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$

列出这一表格对作有关平衡的题目比较方便。方程式中各物质下面共有三组数据：(1) 是物质的初始量；(2) 是达到平衡时各物质的变化量；(3) 是平衡时各物质的量，其相当于(1)与(2)之和。(2)中各数值的比与方程式中对应的各物质的系数比相等。可由(3)中的数值求出平衡常数。

把 1mol/L 作为标准态，设混合物的体积为 V 升，则

$$K=\frac{[\text{酯}][\text{水}]}{[\text{醇}][\text{酸}]}=\frac{\left(\frac{2/3}{V}\right)\left(\frac{2/3}{V}\right)}{\left(\frac{1/3}{V}\right)\left(\frac{1/3}{V}\right)}=4$$

注意：与别的反应物相比，水的浓度不是很大，因此不能在整个反应过程中保持为常数；故其要同别的反应物和产物一样写在平衡常数的表达式中。

(b) $\Delta G^\ominus=-2.303RT\log K=-(8.314\text{J/K})(298.1\text{K})[(2.303)(\log 4)]=-3440\text{J}=-3.44\text{kJ}$

因为 K 与所选浓度的标准态无关，则 $\Delta G^\ominus$ 也与之无关。

(c) 设乙醇反应了 $x$mol，

	C_2H_5OH+	$CH_3COOH\rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5+$	H_2O
初始时物质的量	3.00	1.00	0	0
反应变化量	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
平衡时物质的量	$3.00-x$	$1.00-x$	x	x

$$K=4=\frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{3.00-x}{V}\right)\left(\frac{1.00-x}{V}\right)}=\frac{x^2}{3-4x+x^2}$$

解之得 $x=4.4$ 或 0.90

因为加入 3.00mol 醇和 1.00mol 酸，则生成的酯最多不会超过 1mol，所以舍去 4.4，则有 0.90mol 的酯生成。

注意：酯的物质的量大于(a)中平衡时酯的物质的量(0.90>2/3)，这是因为增加了反应物——醇的浓度。进一步增加醇的浓度会有更多的酯产生，但其不可能超过 1mol，因为此时酸的转化率已是 100%。

在实际生产中，所选过量物质取决于经济效益。如果醇比酸和酯便宜，则加入过量的醇以使酸有较高的转化率。相反，如果醇比酸贵，则加入过量的酸以使醇有较高的转化率。

20.72 在 490℃时下面反应达到平衡时

$$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)+\text{热量}$$

$[H_2]=8.62\times10^{-4}$mol/L　　$[I_2]=2.63\times10^{-3}$mol　　$[HI]=1.02\times10^{-2}$mol/L

则(a)求平衡常数值；(b)求 $\Delta G^\ominus$；(c)增加体积会对平衡有何影响？(d)升高温度会对平衡有何影响？

解答　(a) $K=\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}=\frac{(1.02\times10^{-2})^2}{(8.62\times10^{-4})(2.63\times10^{-3})}=45.9$

(b) $\Delta G^\ominus=-2.30RT\log K=-(2.30)(1.99\text{cal/K})(763\text{K})(\log45.9)=-5.80\times10^3\text{cal}=-5.80\text{kcal}$

(c)对平衡位置没有影响。增加体积会使各气体的分压降低，但因为方程式两边气体的物质的量相等，则其不会使平衡发生移动。

(d)平衡将向左移动。

20.73 在 $T=300$K 时，已知化学反应：$2A(g)+B(g)\longrightarrow A_2B(g)$的 $\Delta S^\ominus=5.0$J/K，$K=1.0\times10^{-10}$，则求 $\Delta E^\ominus$的值。

解答　气体的物质的量改变量 $\Delta n=-2$

$$\Delta G^\ominus=-2.30RT\log K=-2.30(8.31\text{J/K})(300\text{K})(-10)=57.3\text{kJ}$$

$$\Delta H^\ominus=\Delta G^\ominus+T\Delta S^\ominus=57.3\times10^3\text{J}+(298\text{K})(5.0\text{J/K})=58.8\text{kJ}$$

假设为理想气体 $\Delta(PV)=(\Delta n)RT$，则

$$\Delta E^\ominus=\Delta H^\ominus-\Delta(PV)=\Delta H^\ominus-(\Delta n)RT=(58.8\text{kJ})-(-2)(8.314\times10^{-3}\text{kJ/K})(300\text{K})=63.8\text{kJ}$$

20.74 在压力一定，温度为 300K 时，用理想气体定律及已知数据求下面反应的平衡常数值。

$$A(g)+B(g)\rightleftharpoons C(g)+D(g)+E(g)$$

已知　　$\Delta E^\ominus=-90.0$kcal　　$\Delta S^\ominus=100$cal/K

解答　$\Delta n=1$

$$\Delta H^\ominus=\Delta E^\ominus+\Delta(PV)=\Delta E^\ominus+(\Delta n)RT=\Delta E^\ominus+RT=-90000+2.0(300)$$
$$=-89400\text{cal}$$

$$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus=-89400-(300)(100)=-119400\text{cal}$$

$$-\Delta G^\ominus=2.30\,RT\log K$$

$$\log K=\frac{+119400}{(2.30)(2.00)(300)}=86.5\qquad K=3\times10^{86}$$

20.75 假设 $H_2(g)$、$N_2(g)$和 $NH_3(g)$的热容均不随温度改变，且下面反应的 ΔS 也与温度无关。估算此反应在各反应物均为单位活度时能够自发进行的最低温度。

$$3H_2(g)+N_2(g)\longrightarrow 2NH_3(g)$$

解答　反应能够在最低温度自发进行时，则 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=0$(当温度高时 ΔG 为负值，当温度低时 ΔG 为正值)。则 $\Delta H=T\Delta S, T=\Delta H/\Delta S$。

由表 18.2 和 18.5 可得

$$\Delta H=2\Delta H_f^\ominus(NH_3)=2(-11.04)=-22.08\text{kcal}=-92.38\text{kJ}$$

$$\Delta S=2S^\ominus(NH_3)-3S^\ominus(H_2)-S^\ominus(N_2)=2(192.5)-3(130.57)-191=-197.7\text{J/K}$$

$$T=\frac{-92.38\text{kJ}}{-0.1977\text{kJ/K}}=467\text{K}$$

20.76 在 900K 时下面化学反应的 $\Delta G^\ominus$ 等于 5.35kcal

$$C_2H_6(g)\rightleftharpoons C_2H_4(g)+H_2(g)$$

则计算在 900K 和 1.00atm 条件下，纯 C_2H_6 在适当的去氢催化剂作用下反应达到平衡时 H_2 的摩尔百分含量。

解答

$$\log K=-\frac{\Delta G^\ominus}{2.30RT}=-\frac{5350}{(2.30)(1.99)(900)}=-1.30$$

$$K_p=5.0\times10^{-2}=\frac{P(H_2)P(C_2H_4)}{P(C_2H_6)}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$P(C_2H_6)$	1.00		x	$1.00-x$
$P(C_2H_4)$		x		x
$P(H_2)$		x		x

$$K_p=\frac{x^2}{1.00-x}=5.0\times10^{-2}\quad x^2+0.050x-0.050=0$$

$$x=\frac{-0.050\pm\sqrt{(0.050)^2+4(0.050)}}{2}=0.20\text{atm}$$

$$P(H_2)=P(C_2H_4)=0.20\text{atm}\quad P(C_2H_6)=0.80\text{atm}\quad P_{总}=1.20\text{atm}$$

$$H_2\text{ 的摩尔百分含量}=\frac{0.20}{1.20}\times100\%=17\%$$

20.77 已知化学反应：

$$CaCO_3(g)\rightleftharpoons CaO(g)+CO_2(g)$$

估算 298K 时 $CaCO_3$ 与 CaO 混合物达到平衡时 CO_2 的压力值为多少？

解答 查表 18.4 得

$\Delta G^\ominus=\Delta G_f^\ominus(CaO)+\Delta G_f^\ominus(CO_2)-\Delta G_f^\ominus(CaCO_3)=-144.4+(-94.3)-(-269.8)$
$=31.1\text{kcal}$

$\Delta G^\ominus=-2.30RT\log K$

$\log K=-\frac{\Delta G^\ominus}{2.30RT}=\frac{-31100}{2.30(1.99)(298)}=-22.8\qquad K=1.6\times10^{-23}\text{atm}=P(CO_2)$

20.78 已知 $\Delta H_{燃烧}(C_6H_6)=-782.3\text{kcal/mol}$，$\Delta H_{燃烧}(C_2H_2)=-312.0\text{kcal/mol}$，运用表 18.5中的数据判断在 298K，物质均处于标准态时，下列哪个反应是可行的？

$$C_6H_6\longrightarrow 3C_2H_2\qquad 3C_2H_2\longrightarrow C_6H_6$$

解答

$$C_6H_6+\frac{15}{2}O_2\longrightarrow 6CO_2+3H_2O\qquad \Delta H_{燃烧}=-782.3\text{kcal}$$

$$3C_2H_2+\frac{15}{2}O_2\longrightarrow 6CO_2+3H_2O\qquad \Delta H_{燃烧}=3(-312.0)\text{kcal}$$

把两式相减得

$$C_6H_6\longrightarrow 3C_2H_2\qquad \Delta H=+153.7\text{kcal}$$

$$\Delta S=3S^\ominus(C_2H_2)-S^\ominus(C_6H_6)=3(49.99)-41.3=108.7\text{cal/K}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=(153700\text{cal})-(298\text{K})(108.7\text{cal/K})=121300\text{cal}$$

因为 ΔG 值为正，则反应不能自发地进行，而其逆反应能自发地进行。

20.79 计算下面化学反应的 $\Delta G^\ominus$，并求在 298K 时其平衡常数值为多少？

$$CH_4+2O_2\rightleftharpoons CO_2+2H_2O(g)$$

解答 由于表 18.4 中没有列出气态水的 $\Delta G_f^\ominus$ 值，则不能直接求得 $\Delta G^\ominus$，必须运用 $\Delta H^\ominus$ 和 $S^\ominus$ 值（查表 18.2 和 18.5）。

$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(CO_2)+2\Delta H_f^\ominus(H_2O(g))-\Delta H_f^\ominus(CH_4)=(-94.05)+2(-57.79)-(-17.89)$
$=-191.7\text{kcal}$

$$\Delta S^{\ominus}=S^{\ominus}(CO_2)+2S^{\ominus}(H_2O(g))-S^{\ominus}(CH_4)-2S^{\ominus}(O_2)$$
$$=(213.68)+2(188.72)-(186)-2(205)=-5\text{J/K}\approx-1\text{cal/K}$$
$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}=(-191700\text{cal})-(298\text{K})(-1\text{cal/K})=-191400\text{cal}$$
$$\log K=\frac{+191400}{2.30(1.99)(298)}=140 \qquad K=10^{140}$$

20.80 运用适当的热力学数据计算下面化学反应在25℃时的平衡常数值。

$$CH_4+Cl_2 \rightleftharpoons CH_3Cl+HCl$$

解答 从表18.4中可查得各化合物的$\Delta G_f^{\ominus}$值，Cl_2的为0。

$$\Delta G^{\ominus}=\Delta G_f^{\ominus}(HCl)+\Delta G_f^{\ominus}(CH_3Cl)-\Delta G_f^{\ominus}(CH_4)=(-22.7)+(-19.6)-(-12.14)$$
$$=-30.2\text{kcal}$$
$$\Delta G^{\ominus}=-2.30RT\log K$$
$$\log K=-\frac{\Delta G^{\ominus}}{2.30RT}=-\left(\frac{-30200\text{cal}}{2.30(1.99\text{cal/K})(298\text{K})}\right)=22.1$$
$$K=1.3\times10^{22}$$

20.81 运用表18.2和18.5中的数据计算下面化学反应在25℃时的平衡常数值：

$$2H_2+O_2 \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

解答

$$\Delta H^{\ominus}=2\Delta H_f^{\ominus}=2(-68.32)=-136.64\text{kcal}$$
$$\Delta S^{\ominus}=2S^{\ominus}(H_2O)-2S^{\ominus}(H_2)-S^{\ominus}(O_2)=2(69.95)-2(130.57)-(205.04)$$
$$=-326.3\text{J/K}=-78.0\text{cal/K}$$
$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}=(-136640\text{cal})-(298\text{K})(-78.0\text{cal/K})=-113400\text{cal}$$
$$\Delta G^{\ominus}=-2.30RT\log K$$
$$\log K=-\frac{\Delta G^{\ominus}}{2.303RT}=-\frac{-113400\text{cal}}{2.303(1.987\text{cal/K})(298.2\text{K})}=83.10$$
$$K=1.3\times10^{83}$$

20.82 运用表18.2和18.5中的数据计算在298K时1.00mol $NO_2(g)$的$\Delta G_f^{\ominus}$值。并判断在298K时其是否会分解成单质？

解答

$$1/2N_2+O_2 \longrightarrow NO_2$$

由表18.2可得

$$\Delta H_f^{\ominus}=8.09\text{kcal}$$

由表18.5可得

$$\Delta S_f^{\ominus}=S^{\ominus}(NO_2)-\frac{1}{2}S^{\ominus}(N_2)-S^{\ominus}(O_2)=57.5-\frac{1}{2}(45.7)-(49.0)=-14.4\text{cal/K}$$
$$\Delta G_f^{\ominus}=\Delta H_f^{\ominus}-T\Delta S_f^{\ominus}=(8090\text{cal})-(298\text{K})(-14.4\text{cal/K})=12380\text{cal}$$

因为$\Delta G_f^{\ominus}$为正值，则NO_2分解反应的$\Delta G^{\ominus}$为负值，所以NO_2的分解反应能自发地进行。

20.83 运用表18.2和18.5中的数据计算在298K时50.0g N_2与O_2发生如下化学反应的$\Delta G_{298}^{\ominus}$值：

$$N_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

并判断在298K时NO是否会分解成单质？

解答 为了简便，先求1.00mol N_2的值，由表18.2可得

$$\Delta H^{\ominus}=2\Delta H_f^{\ominus}(NO)=(2\text{mol})(21.60\text{kcal/mol})=43.20\text{kcal}$$

由表18.5可得

$$\Delta S^{\ominus}=2S^{\ominus}(NO)-S^{\ominus}(N_2)-S^{\ominus}(O_2)=2(50.3)-(45.7)-(49.0)=5.9\text{cal/K}$$
$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}=(43200\text{cal})-(298\text{K})(5.9\text{cal/K})=41400\text{cal}=41.4\text{kcal}$$

当N_2为50.0g时

$$\Delta G^{\ominus}=(50.0\text{g }N_2)\left(\frac{1\text{mol }N_2}{28.0\text{g}}\right)\left(\frac{41.4\text{kcal}}{\text{mol}N_2}\right)=73.9\text{kcal}$$

因为合成反应的$\Delta G^{\ominus}$为正值，则NO的分解反应能自发地进行。

20.84 已知1250K时下面化学反应的平衡常数为0.63：

$$CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

则(a)求此反应在1250K时的$\Delta G^\ominus$值。(b)在1250K时，在$CO(g)$，$H_2O(g)$，$CO_2(g)$和$H_2(g)$的分压均为1.0atm的体系中上述反应是正向进行还是逆向进行？

解答 (a) $\Delta G^\ominus=-2.30RT\log K=-2.30(8.31J/K)(1250K)(\log 0.63)=+4.79kJ$

(b) 因为$\Delta G^\ominus>0$，所以反应不能正向进行，但其逆反应能进行。

20.85 设有气相反应：

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

(a)求此反应在25℃时的K_p和$\Delta G^\ominus$值。(b)求其逆反应的K_p和$\Delta G^\ominus$值。(c)求各反应物的系数均为原来一半时的K_p和$\Delta G^\ominus$值。

解答 (a)$\Delta G^\ominus=[\Delta G_f^\ominus(N_2O_4)]-2[\Delta G_f^\ominus(NO_2)]=97.82-2(51.30)=-4.78kJ=-RT\ln K_p$

$$\log K_p=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303RT}=\frac{4.78\times10^3 J}{(2.303)(8.314J/K)(298.1K)}=0.837 \qquad K_p=6.87$$

(b) $\Delta G^\ominus=2[\Delta H_f^\ominus(NO_2)]-[\Delta G_f^\ominus(N_2O_4)]=2(51.30)-97.82=4.78kJ$

$$\log K_p=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303RT}=\frac{-4.78\times10^3}{(2.303)(8.314)(298.1)}=-0.837 \qquad K_p=0.146$$

由(a)和(b)的结果可以看出，正、逆向反应的ΔG值互为相反数，K值互为倒数。

(c) $\Delta G^\ominus=\frac{1}{2}[\Delta G_f^\ominus(N_2O_4)]-[\Delta G_f^\ominus(NO_2)]=\frac{1}{2}(97.82)-51.30=-2.39kJ$

$$\log K_p=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303RT}=\frac{2.39\times10^3}{(2.303)(8.314)(298.1)}=0.418 \qquad K_p=2.62$$

由(a)和(c)的结果可以看出，当反应物的系数为一半时ΔG也为原值的一半，而K等于原值的平方根。注意下面这一比值

$$\frac{P(N_2O_4)}{P(NO_2)^2}$$

在平衡时与平衡表达式的形式无关。每一个平衡常数都与这一比值相关，在(a)中K等于它，在(c)中K等于它的平方根。

20.86 用石灰石制取生石灰的化学反应式为

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$$

实验测得在850到950℃之间K_p符合经验式：

$$\log K_p=7.282-8500/T$$

其中T为热力学温度。如果此反应是在不流动的空气中进行，则当温度为多少时石灰石能够完全分解？

解答 如果$CaCO_3$能够在1.00atm下分解生成CO_2(推动空气流动)，则其就会分解完全。

$$K_p=P(CO_2)=1.00 \quad \log K_p=0.00=7.282-8500/T \quad T=1167K=894℃$$

20.87 当把α-D-葡萄糖溶于水时其部分地转变为β-D-葡萄糖(一种同相对分子质量但物理性质有些不同的糖)，这种转变叫做变旋作用，当达到平衡时β-D-葡萄糖的含量占63.6%。求在此实验温度下化学平衡：α-D-葡萄糖$\rightleftharpoons$$\beta$-D-葡萄糖的$K$和$\Delta G^\ominus$值。

解答 α-D葡萄糖$\rightleftharpoons$$\beta$-D-葡萄糖 $\qquad K=63.6/36.4=1.75$

$$\Delta G^\ominus=-2.303RT\log K=-2.303(8.31J/K)(298K)\log 1.75=-1.38kJ$$

20.88 一定量的PCl_5在12L的容器中加热至250℃，发生如下反应：

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

平衡时容器中PCl_5，PCl_3和Cl_2的含量分别为0.21mol，0.32mol和0.32mol。则(a)求250℃时PCl_5分解反应的平衡常数值，已知浓度的标准态为1mol/L。(b)求此反应的$\Delta G^\ominus$值。

解答 (a) $K=\frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}=\frac{\left(\frac{0.32}{12}\right)\left(\frac{0.32}{12}\right)}{\left(\frac{0.21}{12}\right)}=0.041$

(b) $\Delta G^\ominus = -RT\ln K = -(8.314\text{J/K})(523\text{K})[(2.303)(\log 0.041)] = +13900\text{J} = +13.9\text{kJ}$

20.89 NO 与 Br_2的初始分压分别为 98.4 和 41.3torr，在 300K 下进行反应，平衡时总压为 110.5torr。求下面反应的 K_p和 $\Delta G^\ominus$值。

$$2NO(g)+Br_2(g) \rightleftharpoons 2NOBr(g)$$

解

	初始	生成	消耗	平衡
$P(NO)$	98.4		x	$98.4-x$
$P(Br_2)$	41.3		$x/2$	$41.3-x/2$
$P(NOBr)$		x		x

平衡时总压为 110.5torr，则

$$(98.4-x)+(41.3-x/2)+x=110.5 \qquad x=58.4\text{torr}=P(NOBr)$$

$$P(NOBr)=58.4\text{torr}=7.68\times10^{-2}\text{atm} \qquad P(NO)=98.4-x=40.0\text{torr}=5.26\times10^{-2}\text{atm}$$

$$P(Br_2)=41.3-x/2=12.1\text{torr}=1.59\times10^{-2}\text{atm}$$

压力必须用 atm 来表示，因为 $\Delta G^\ominus$ 是在物质均处于标准状态下定义的，而气体的标准状态又以 1.00atm 来表示。可得

$$K_p=\frac{P(NOBr)^2}{P(NO)^2P(Br_2)}=\frac{(7.68\times10^{-2})^2}{(5.26\times10^{-2})^2(1.59\times10^{-2})}=134$$

$$\Delta G^\ominus=-2.30RT\log K=-2.30(1.99)(300)(\log 134)=-2.92\text{kcal}=-12.2\text{kJ}$$

20.90 (a)证明：

$$2.30\log K=-\frac{\Delta H^\ominus}{RT}+\frac{\Delta S^\ominus}{R}$$

(b)化学反应：$H_2(g)+1/2S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$的相关数据见下表，假设 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 是常数，求此反应在 1000 K 到 1700K 的温度范围内的 $\Delta H^\ominus$ 值。

T/K	$\log K_p$	T/K	$\log K_p$
1023	2.025	1473	0.643
1218	1.305	1667	0.257
1362	0.902		

解 (a) $-\Delta G^\ominus=2.30RT\log K=-\Delta H^\ominus+T\Delta S^\ominus \qquad 2.30\log K=-\frac{\Delta H^\ominus}{RT}+\frac{\Delta S^\ominus}{R}$

(b)可以看出(a)中的等式形如直线的表达式，如以 $\log K$ 为纵坐标，以 $1/T$ 为横坐标，则所得直线的斜率 m 等于 $-\Delta H^\ominus/2.30R$，截矩 b 等于 $\Delta S^\ominus/R$(所画的图形为直线说明了 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 在这一温度范围内是常数这一假设的正确性)。

T	$\log K_p$	$(1/T)\times10^3$
1023	2.025	0.9775
1218	1.305	0.8210
1362	0.902	0.7342
1473	0.643	0.6789
1667	0.257	0.6000

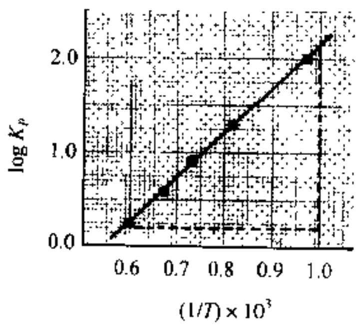


图 20.1

见图 20.1，则

$$\text{斜率}=\frac{2.13-0.20}{(1.00-0.590)\times10^{-3}}=4.7\times10^3 \qquad -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30R}=4.7\times10^3$$

$$\Delta H^\ominus=-(4.7\times10^3)(2.30)(1.99)=-2.2\times10^4\text{cal}=-22\text{kcal}$$

第21章 酸和碱

21.1 酸碱理论

注意：在水溶液中常用 H^+ 来表示 H_3O^+ 的简写形式。在使用简写形式时不包含 H_2O，因此在水溶液中下面两个方程表示同一个反应：

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$$

$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$$

注意本章与第 11 章不同，并不是所有加入溶液中的物质都参与反应，某些物质只影响平衡的位置。

21.1 强酸溶解于水中，是以离子形式存在于水溶液中；可溶性金属氢氧化物溶解于水，也是以离子形式存在于水溶液中。除了离子的不同外，这两个过程还有什么根本不同？

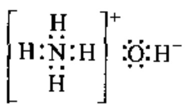
解答 不同之处是强酸只有在溶解于水中时才有离子产生，而金属氢氧化物本身就存在着离子。

21.2 (a)指出酸的强度与浓度的区别。(b)指出弱碱与不溶碱的区别。

解答 (a)酸的浓度是指在单位体积的溶液中含有多少摩尔的酸；而酸的强度是指其离解的程度如何。这两个因素都对溶液中氢离子的浓度有影响。(b)弱碱在水溶液中因只部分离解而产生少量的氢氧根离子；而不溶碱是因为在水中的溶解度小而几乎不产生氢氧根离子。

21.3 画出“氢氧化氨”分子的点电子结构图，说明其为什么不能以弱碱的形式存在，并解释为什么氨在水溶液中呈现出弱碱性？

解答



点电子结构图表明 OH^- 和 NH_4^+ 之间不存在共价键。因为氨的水溶液并不呈现出强碱性，说明这一点电子结构图是错误的。而氨在水溶液中呈现出弱碱性实际上是由于存在下面的平衡：

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

21.4 下列哪些试剂是强电解质？(a)NH_3 (b)NH_4Cl (c)$HC_2H_3O_2$ (d)$NaC_2H_3O_2$ (e)HCl (f)NaCl

解答 (b)，(d)，(e)和(f)。所有的盐(b，d 和 f)，可溶性氢氧化物及部分酸(e)(包括 HCl，$HClO_3$，$HClO_4$，HBr，HI 和 H_2SO_4 等)都是强电解质。

21.5 在某溶液中含有乙酸和乙酸钠，则写出其中存在的化学平衡。

解答

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H_3O^+$$

注意所加的乙酸钠只是使平衡向左移动。

21.6 根据 Le chatelier 原理讨论乙酸钠对乙酸溶液的影响。

解答 乙酸钠使乙酸的离解平衡向左移动。

21.7 加入何种试剂能够增加下列各离子的浓度：(a)乙酸根离子？(b)氨根离子？

解答 (a)加入乙酸钠或别的可溶性乙酸盐，但不能加入乙酸。(b)加入氯化氨或别的可溶性氨盐，但不能加入氨。

21.8 写出下列各反应的平衡常数表达式：

(a) $HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$

(b) $HC_2H_3O_2+CH_3OH \rightleftharpoons H_2O+C_2H_3O_2CH_3$

(c) 哪个表达式中的$[H_2O]$可略去不要？

解答 (a) $K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$ (b) $K=\frac{[H_2O][C_2H_3O_2CH_3]}{[HC_2H_3O_2][CH_3OH]}$

(c) 只有在稀的水溶液中，水的浓度(为常数)可合并到平衡常数中去。

21.9 可把下面哪种物质加入到水中从而制得 0.10mol/L 的下列各离子的溶液？

(a) NH_4^+ (b) $C_2H_3O_2^-$ (c) Cl^-

(i) NH_3 (ii) NH_4Cl (iii) $HC_2H_3O_2$ (iv) $NaC_2H_3O_2$ (v) HCl (vi) NaCl

解答 (a) 用 ii,NH_4Cl(不能用 NH_3，因其为弱电解质)。

(b) 用 iv,$NaC_2H_3O_2$(不能用 $HC_2H_3O_2$，因其为弱电解质)。

(c) 用 v,HCl 或 vi,NaCl。

21.10 把氯化钠、氯化氢和水加入到一容器中；把乙酸钠、乙酸和水加入到另一容器中。(a)写出第一个容器中发生的化学平衡。(b)加入氯化钠对此平衡有何影响？(c)对容器中发生的每个反应，所加物质是否都是必须的？(d)写出第二个容器中发生的化学平衡。(e)加入乙酸钠对此平衡有何影响？(f)第二个容器中的所有物质是否都参与反应？

解答 (a) $HCl+H_2O \longrightarrow H_3O^++Cl^-$。(b)没有影响。(c)不是。(d) $HC_2H_3O_2+H_2O \longrightarrow H_3O^++C_2H_3O_2^-$。(e)乙酸根抑制乙酸的离解。(f)不是。

21.11 (a) 0.10mol/L 的下列溶液，哪些是酸性，哪些是碱性，哪些是中性的？(b) 按 pH 值增加的顺序把它们排列。(i) NH_4Cl,(ii) NaOH,(iii)$HC_2H_3O_2$,(iv) NaCl,(v) NH_3+NH_4Cl,(vi) NH_3,(vii) HCl。

解答 NH_4Cl 因电离产生 NH_4^+ 而呈酸性。缓冲溶液的碱性不如 NH_3 的强，因其中存在的 NH_4^+ 抑制 NH_3 的水解，按 pH 值增加的顺序排列为：

酸性			中性	碱性		
HCl	$HC_2H_3O_2$	NH_4Cl	NaCl	(NH_3+NH_4Cl)	NH_3	NaOH

21.12 在25℃的水中，下列各盐中的哪种离子更易水解：(a) $NaC_2H_3O_2$,(b) NH_4Cl,(c) MgS,(d) NaCl,(e) $NH_4C_2H_3O_2$。

解答 (a) $C_2H_3O_2^-$,(b) NH_4^+,(c) S^{2-},(d) 都不发生水解,(e) 两种离子的水解程度相同，因为其 K_b 相等。

21.13 写出 HS^- 的共轭酸。

解答 H_2S

21.14 写出下列过程的净离子方程式，并指出哪个反应的总反应物反应量不到理论量的2%，哪个反应的总反应物反应量超过理论量的 98%？

(a) $HC_2H_3O_2+H_2O$ (b) $C_2H_3O_2^-+H_2O$ (c) $C_2H_3O_2^-+H_3O^+$

(d) $NaOH+HC_2H_3O_2$ (e) $NaC_2H_3O_2+HCl(aq)$ (f) $HCl(g)+H_2O$

(g) $Cl^-+H_3O^+$ (h) Cl^-+H_2O (i) NH_4^++NaOH

(j) $NH_4^++OH^-$ (k) NH_3+H_2O (l) $NH_3+H_3O^+$

(m) $NH_3+HCl(aq)$ (n) Na^++OH^-

解答 (a) $HC_2H_3O_2+H_2O \longrightarrow H_3O^++C_2H_3O_2^-$ <2%

(b) $C_2H_3O_2^-+H_2O \longrightarrow HC_2H_3O_2+OH^-$ <2%

(c) $C_2H_3O_2^-+H_3O^+ \longrightarrow HC_2H_3O_2+H_2O$ >98%

(d) $OH^-+HC_2H_3O_2 \longrightarrow C_2H_3O_2^-+H_2O$ >98%

(e) $C_2H_3O_2^-+H_3O^+ \longrightarrow HC_2H_3O_2+H_2O$ >98%

(f) $HCl+H_2O \longrightarrow H_3O^++Cl^-$ >98%

(g) $Cl^-+H_3O^+ \longrightarrow$ n. r. <2%

(h) $Cl^-+H_2O \longrightarrow$ n. r. <2%

(i) $NH_4^+ + OH \longrightarrow NH_3 + H_2O$ $>98\%$

(j) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$ $>98\%$

(k) $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$ $<2\%$

(l) $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$ $>98\%$

(m) $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$ $>98\%$

(n) $Na^+ + OH^- \longrightarrow$ n. r.

21.15 写出下列各酸的共轭碱。(a) HCN (b) HCO_3^- (c) $N_2H_5^+$ (d) C_2H_5OH

解答 把各酸去掉一个质子即为其共轭碱。(a) CN^- (b) CO_3^{2-} (c) N_2H_4 (d) $C_2H_5O^-$

21.16 写出下列各碱的共轭酸。(a) $HC_2H_3O_2$ (b) HCO_3^- (c) C_5H_5N (d) $N_2H_5^+$

解答 各碱加上一个质子即为其共轭酸。(a) $H_2C_2H_3O_2^+$ (b) H_2CO_3 (c) $C_5H_5NH^+$ (d) $N_2H_6^{2+}$

21.17 液态 NH_3 与水一样,是两性溶剂。写出其自电离作用的方程式。

解答

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

21.18 在水溶液中 $C_6H_5NH_2$ 是一种有机弱碱,说明在什么溶剂中 $C_6H_5NH_2$ 能够成为一种强碱。

解答 这种溶剂要有比水强的酸性,例如乙酸。

21.19 在室温下甲酸的自电离常数($K=[HCOOH_2^+][HCOO^-]$)约为 10^{-6},则甲酸转化为甲酸根的转化率为多少?已知甲酸的密度为 $1.22g/cm^3$。

解答

$$\left(\frac{1.22g}{cm^3}\right)\left(\frac{10^3 cm^3}{L}\right)\left(\frac{1\ mol\ HCOOH}{46.0\ g\ HCOOH}\right)=\frac{26.5\ mol}{L}$$

$$2HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + HCOOH_2^+ \qquad K=10^{-6}=[HCOO^-][HCOOH_2^+]$$

因为各种离子的物质的量相等,即

$$[HCOO^-]=[HCOOH_2^+]=10^{-3}\ mol/L$$

$$离解百分率=\left(\frac{10^{-3}}{26.5}\right)\times 100\%=0.004\%$$

21.20 下列各离子在水溶液中,呈现出酸性,碱性,还是中性?(a) $C_2H_3O_2^-$ (b) Na^+ (c) SO_3^{2-} (d) F^- (e) NH_4^+。

解答 (a)、(c) 和(d) 均为弱酸的共轭碱,则呈碱性。(b) 为强碱的共轭酸,则呈中性。(e) 为弱碱的共轭酸,则呈酸性。

21.21 写出 HX 在水中的离解方程式,并标出所有的酸和碱。

解答

$$\underset{酸}{HX} + \underset{碱}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{酸}{H_3O^+} + \underset{碱}{X^-}$$

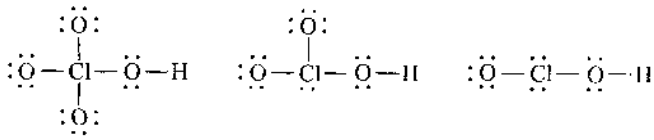
(H_2O 与 H_3O^+ 共轭;HX 与 X^- 共轭)

21.22 NH_4ClO_4 和 $HClO_4 \cdot H_2O$ 的晶体具有相同的正交结构,单胞的体积分别为 395Å^3 和 370Å^3。试对这两种晶体在结构和体积上的相似性进行解释。

解答 这两种物质都属于离子晶体,点阵格点被阳离子和阴离子占据。在"高氯酸一水合物"中阳离子是 H_3O^+,不存在 H_2O 分子。两种晶体中的阳离子 H_3O^+ 和 NH_4^+ 是等电子体,所以所占据的空间也相当。所以两种物质在结构和体积上具有相似性。

21.23 (a) 解释为什么 $HClO_4$,$HClO_3$,$HClO_3$ 的酸性依次降低?(b) ClO_4^-,ClO_3^-,ClO_2 之间碱性的相对强度如何?(c) 对比(a) 中的情况,说明为什么 H_3PO_4,H_3PO_3,H_3PO_2 的酸性相对强度变化不大?

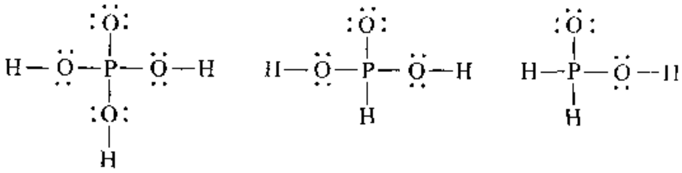
解 (a) Lewis 结构为



因为氧的电负性比氯大，所以终端的氧原子都会把氯原子和氢原子上的电子向自己吸引，从而使质子趋向电离。一般来说，含氧酸中氧原子数越多酸性越强。

(b) 共轭酸碱对的相互关系是：酸的酸性越强则其共轭碱的碱性越弱。所以的碱性依次增强。

(c) 在这些酸中并不是所有的氢原子都与氧原子相结合，Lewis 结构为



可看出三种酸中的终端氧原子数均为 1。P 与 H 的电负性基本相同，所以其酸性强弱相差不大。

21.24 下列哪个反应是 Lewis 酸碱反应？

$$NH_3+BF_3 \longrightarrow H_3N:BF_3 \qquad Ca+S \longrightarrow Ca^{2+}+S^{2-}$$

解 第一个反应是 Lewis 酸碱反应。在 Lewis 酸碱反应中碱贡献出一个电子对给酸，且以共价键的形式结合在一起。

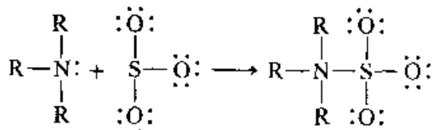
21.25 (a) $AlCl_3$ 水溶液呈现出酸性，碱性，还是中性？(b) 写出其离解方程式来证明你的结论。

解 (a) 酸性

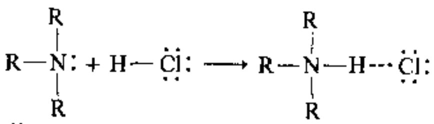
(b) $Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+}+H^+$ 或 $Al(H_2O)_6^{3+}+H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+}+H_3O^+$

21.26 在苯的稀溶液中，加入等物质的量的$(C_4H_9)_3N$ 和 HCl 生成一种具有偶极矩的物质。在同样的溶液中加入等物质的量的$(C_4H_9)_3N$ 和 SO_3，生成一种具有几乎相同偶极矩的物质。问所生成的极性物质有什么特性？HCl 和 SO_3 有什么相同的特点？

解 HCl 和 SO_3 均为 Lewis 酸，能与胺反应生成极性物质，假设这一级性物质在比苯极性大的溶剂中电离。反应式可表示如下($R=C_4H_9$)



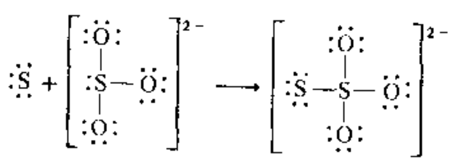
虽然 SO_3 分子具有双键结构且其中 S 原子已经具有八角体结构，但 S 属于第三周期元素能够吸引电子到其价电子层上。因为 N 和 S 的电负性相差很大，S 能吸引 N 上的一对孤对电子而增加自己的价电子数，所以 N—S 键呈极性。



HCl 中的质子吸引 N 上的一对孤对电子。N—H 与 Cl 之间以---相连，表明 Cl 上的一对电子与 N 是以氢键相连的。

21.27 如何用 Lewis 酸碱理论来解释 SO_3^{2-} 和 S 反应生成 $S_2O_3^{2-}$？

解 硫原子是缺电子物质，可看作是酸，SO_3^{2-} 具有八隅体形的结构，可认为是碱。



21.28 某一反应用酸催化，发现在水中0.1mol/L的 HCl，HCOOH，$HC_2H_3O_2$ 的催化作用依次降低，而在液态氨中0.1mol/L的这三种酸的催化作用却一样。试作解释。

解 酸的催化作用与其酸的强度成正比，在水中此三种酸的强度依次降低，而在液态氨中其酸的强度一样。

21.29 氨基酸主要以$^+NH_3CH_2COO^-$ 的形式存在：(a) 写出其共轭碱，(b) 写出其共轭酸。

解 (a) $NH_2CH_2COO^-$ (b) $^+NH_3CH_2COOH$

21.30 已知 BeF_2 与 $2F^-$ 反应生成 BeF_4^{2-}，则在这一反应中 Lewis 酸、碱分别是什么?

解 在这一反应中 Lewis 酸、碱分别为 BeF_2 和 F^-。

21.31 液态氨存在少量的离解。在-50℃时，其离解常数 $K_{NH_3}=[NH_4^+][NH_2^-]=10^{-30}$。则每立方毫米的纯氨中有多少 NH_2^-?

解

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

由 $K=x^2=10^{-30}$ 得 $x=10^{-15}\,mol/L=[NH_2^-]$

$$\left(\frac{10^{-15}mol}{L}\right)\left(\frac{1L}{10^6mm^3}\right)\left(\frac{6\times10^{23}个}{mol}\right)=600\ 个/mm^3$$

21.32 下列哪一种酸的酸性最强：(a) NH_3，(b) HClO，(c) $HClO_2$，(d) $HClO_3$，(e) $C_2H_3O_2^-$?

解 $HClO_3$ 的酸性最强，而 NH_3 和 $C_2H_3O_2^-$ 是碱。

21.2 电离常数

21.33 把 0.100mol 的氨溶于水中形成 1.00L 的溶液，其中氢氧根离子的浓度为 1.34×10^{-3}mol/L，求氨的 K_b 值。

解 $NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$ $[OH^-]=1.34\times10^{-3}mol/L$

氨在水中离解出等量的氢氧根离子和氨根离子，即

$$[NH_4^+]=[OH^-]=1.34\times10^{-3}\ mol/L$$

则

$$[NH_3]=0.100-(1.34\times10^{-3})=0.099mol/L \quad K_b=\frac{(1.34\times10^{-3})^2}{(0.099)}=1.81\times10^{-5}$$

21.34 求在 0.200mol/L 的 $HC_2H_3O_2$ 溶液中氢离子的浓度为多少? 已知 $K_a=1.80\times10^{-5}$。并求此酸的离解百分率。

解 $HC_2H_3O_2+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$ $K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.80\times10^{-5}$

设平衡时$[H_3O^+]=x$，则$[C_2H_3O_2^-]=x$，$[HC_2H_3O_2]=0.200-x$，代入上式得

$$\frac{x^2}{0.200-x}=1.80\times10^{-5}$$

解方程得 $x=1.89\times10^{-3}mol/L=[H_3O^+]$

酸的离解百分率等于其电离的物质的量除以总的物质的量后乘以 100。因为均在同一体积的溶液中，故可用物质的量代替浓度

$$离解百分率=\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]_{初始}}\times100\%=\frac{1.89\times10^{-3}}{0.200}\times100\%=0.945\%$$

酸的离解百分率不足 1%。

21.35 已知在 25℃时，0.0100mol/L 氨溶液中氨的离解率为 4.1%，则求(a) OH^- 和 NH_4^+ 的浓度；(b) 氨分子的物质的量浓度；(c) 水合氨的离解常数；(d) 把 0.0090mol NH_4Cl 加入到 1.00L 上述溶液中后所得溶液中的$[OH^-]$；(e) 在每升水中溶解 0.010mol NH_3 和 0.0050mol HCl 所形成的溶液中的$[OH^-]$。

解

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

溶液的名称是指溶液的化学计量或质量的组成，不是指某一离子平衡时的浓度。因此 0.0100mol/L

NH_3溶液表示把0.0100mol的NH_3溶于水中所形成的1L溶液，其并不意味着溶液中未电离的NH_3的浓度，即$[NH_3]=0.0100$。而是溶液中未电离的NH_3与已电离的NH_3的浓度之和为0.0100mol/L。

(a) $[NH_4^+]=[OH^-]=(0.041)(0.0100)=0.00041$

(b) $[NH_3]=0.0100-0.00041=0.0096$

(c) $K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{(0.00041)(0.00041)}{0.0096}=1.8\times10^{-5}$

(d) 因为氨的离解率很小，我们可假设(1)NH_4^+完全是由NH_4Cl电离的，(2)NH_3的平衡浓度等于其化学计量浓度。则

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$[OH^-]=\frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]}=\frac{(1.8\times10^{-5})(0.0100)}{0.0090}=2.0\times10^{-5}$$

所加入的NH_4Cl抑制NH_3的水解，从而使溶液中OH^-的浓度大大降低：根据Le Chatelier原理，这一现象被称作是同离子效应。

在解题过程中如使用假设，最后都要进行验证。在本题中我们先假设NH_4^+全部来自于所加入的NH_4Cl，而NH_3水解产生的NH_4^+的量极小，由化学反应式可以看出其等于溶液中OH^-的量，也即为2.0×10^{-5}mol/L。则溶液中总的NH_4^+的浓度等于两个值之和，即$0.0090+(2.0\times10^{-5})$，这一值在10%的误差范围内约等于0.0090。这样我们就对原假设进行了验证。

读者可能会问我们为什么要作假设呢，我们可以看看下面不作假设时的解题情况：

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
从NH_3开始时的浓度	0.0100				0		0
从NH_4^+开始时的浓度	0				0.0090		0
反应变化量	$-x$				$+x$		$+x$
平衡时浓度	$0.0100-x$				$0.0090+x$		x

$$[OH^-]=x=\frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]}=\frac{(1.8\times10^{-5})(0.0100-x)}{0.0090+x}$$

这是一个x的二次方程，用一般的方法求解得

$$x=\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

这里平方根的符号要与b的符号相同。不过因为平方根的值与b的值很接近，所以要使x有两位有效数字时必令平方根为四位有效数字。如不令平方根为四位有效数字，则可以用数学近似法来求解，这其实就相当于我们开始时所作的假设。

(e) 因为HCl是强酸，0.0050mol HCl能够全部与0.0050mol NH_3反应生成0.0050mol NH_4^+，初始NH_3仅有一半未离子化。

$$[OH^-]=\frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]}=\frac{(1.8\times10^{-5})(0.0050)}{0.0050}=1.8\times10^{-5}$$

验证：水解产生的NH_4^+的量等于OH^-的量，即为1.8×10^{-5}mol/L。其与被HCl中和的NH_3的量(为0.0050mol/L)相比确实很小，可忽略。

21.36 求0.10mol/L NH_3溶液中的pH值为多少？

解 $$NH_3+H_2O\rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{x^2}{0.10}=1.8\times10^{-5}\qquad x^2=1.8\times10^{-6}$$

$$x=1.35\times10^{-3}=[OH^-]\qquad pOH=2.87\qquad pH=11.13$$

21.37 求$K_a=1.0\times10^{-6}$的酸在下列各种情况下的$[H_3O^+]$和离解百分率。(a) 0.10mol/L的溶液；(b) 0.0010mol/L的溶液；(c) 说明在弱酸中，$[H_3O^+]$的大小与离解百分率的大小不同。

解 $$HA+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++A^-\qquad K_a=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}=1.0\times10^{-6}$$

(a)

	初始	生成	消耗	平衡
$[H_3O^+]$	0	x		x
$[A^-]$	0	x		x
$[HA]$	0.10		x	$0.10-x\simeq0.10$

$\frac{x^2}{0.10}=1.0\times10^{-6}$ 即 $x^2=1.0\times10^{-7}=10\times10^{-8}$ 则 $x=3.2\times10^{-4}$

离解百分率$=\frac{x}{0.10}\times100\%=\frac{3.2\times10^{-4}}{0.10}\times100\%=0.32\%$

(b) $\frac{y^2}{0.0010}=1.0\times10^{-6}$ 即 $y^2=1.0\times10^{-9}=10\times10^{-10}$ 则 $y=3.2\times10^{-5}$

离解百分率$=\frac{y}{0.0010}\times100\%=\frac{3.2\times10^{-5}}{0.0010}\times100\%=3.2\%$

(c) 虽然(b)中的$[H_3O^+]$小些，但酸的离解百分率却高些，这是因为其酸的浓度低些。

21.38 0.600mol/L $HC_2H_3O_2$ 溶液中的$[H_3O^+]$为多少？

解

$$HC_2H_3O_2+H_2O\longrightarrow C_2H_3O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=1.8\times10^{-5}\text{（查表 21.1）}$$

$$\frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}=\frac{x^2}{0.600} \quad 则 \quad x=3.3\times10^{-3}=[H_3O^+]$$

21.39 已知酸 HA 的 $K_a=1.0\times10^{-6}$，求反应：$A^-+H_3O^+\rightleftharpoons HA+H_2O$ 的 K 值。

解 此反应是 HA 的电离反应的逆反应，则其 K 为 K_a 的倒数：

$$K=\frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]}=\frac{1}{K_a}=\frac{1}{1.0\times10^{-6}}=1.0\times10^6$$

21.40 写出下列化学反应的平衡常数表达式，并说明其关系。

(a) $Na_2CO_3+HCl\rightleftharpoons NaHCO_3+NaCl$

(b) $2Na^++CO_3^{2-}+H^++Cl^-\rightleftharpoons 2Na^++HCO_3^-+Cl^-$

(c) $CO_3^{2-}+H^+\rightleftharpoons HCO_3$

解

(a) $K=\frac{[NaHCO_3][NaCl]}{[Na_2CO_3][HCl]}$

(b) $K=\frac{[Na^+]^2[HCO_3^-][Cl^-]}{[Na^+]^2[CO_3^{2-}][H^+][Cl^-]}=\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]}$

(c) $K=\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]}$

可见(b)和(c)中的平衡常数相等，而(a)中的平衡常数是不实用的，因为实际上只有离子参与了反应而 NaCl 并没有参与反应。

表 21.1 K_a 和 K_b 的值(25℃)

		K_1	K_2	K_3
酸				
乙酸	$HC_2H_3O_2$	1.8×10^{-5}		
苯甲酸	$HC_7H_5O_2$	6.3×10^{-5}		
硼酸	H_3BO_3	7.3×10^{-10}		
碳酸	H_2CO_3	4.5×10^{-7}	4.7×10^{-11}	
氯乙酸	$HC_2H_2ClO_2$	1.36×10^{-3}		
氰酸	HOCN	3.3×10^{-4}		
二氯乙酸	$HC_2HCl_2O_2$	5.0×10^{-2}		
甲酸	HCOOH 或 $HCHO_2$	1.8×10^{-4}		
氢氰酸	HCN	6.2×10^{-10}		
氢氟酸	HF	6.7×10^{-4}		
硫酸氢根	HSO_4^-		1.02×10^{-2}	

续表

		K_1	K_2	K_3
硫化氢	H_2S	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-14}	
亚硝酸	HNO_2	4.5×10^{-4}		
草酸	$H_2C_2O_4$	5.6×10^{-2}	5.4×10^{-5}	
苯酚	HC_6H_5O	1.05×10^{-10}		
磷酸	H_3PO_4	7.1×10^{-3}	6.3×10^{-8}	4.5×10^{-13}
苯二甲酸	$H_2C_8H_4O_4$	1.1×10^{-3}	3.9×10^{-6}	
碱				
氨	NH_3	1.8×10^{-5}		
1,2-乙二胺	$NH_2C_2H_4NH_2$	8.5×10^{-5}	7.1×10^{-8}	
吡啶	C_5H_5N	1.52×10^{-9}		

21.41 求在 0.20mol/L NH_3 溶液中 OH^- 的浓度为多少(已知 $K_b=1.8\times10^{-5}$)?

解答 $K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}=\frac{x^2}{0.20}$ 则 $x=[OH^-]=1.9\times10^{-3}$mol/L

21.42 求在离解百分率为 2.0%的乙酸溶液中乙酸的物质的量浓度为多少?

解答

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

设乙酸的物质的量浓度为 x,则

$$[H^+]=[C_2H_3O_2^-]=0.020x \qquad [HC_2H_3O_2]=x-0.020x\approx x$$

这一近似在 10%的误差范围内。

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=K_a \quad 即 \quad \frac{(0.020x)(0.020x)}{x}=1.8\times10^{-5}$$

解之得 $x=0.045$。

21.43 求在 1.00mol/L 的 HCN 溶液中 HCN 的离解百分率为多少?

解答

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

在溶液中 H^+ 和 CN^- 的浓度必然相等,设$[H^+]=[CN^-]=x$,则$[HCN]=1.00-x$。假设 x 与 1.00 相比很小,也即$[HCN]\approx1.00$,则

$$K_a=\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \quad 即 \quad \frac{x^2}{1.00}=6.2\times10^{-10}$$

解之得

$$x=2.5\times10^{-5}$$

$$离解百分率=\frac{2.5\times10^{-5}\text{mol/L}}{1.00\text{mol/L}}\times100\%=0.0025\%$$

验证:$x(=2.5\times10^{-5})$与 1.00 相比确实很小,故可忽略。

21.44 已知在 1.0L,0.100mol/L 的 NH_3 溶液中,有 0.00135mol 的 NH_3 离解,求 NH_3 的离解平衡常数值为多少?

解答

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{(0.00135)^2}{(0.100-0.00135)}=1.84\times10^{-5}$$

21.45 已知在 0.072mol/L 苯甲酸溶液中$[H^+]=2.1\times10^{-3}$,求苯甲酸的 K_a 值为多少?

解答

$$HC_7H_5O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_7H_5O_2^-$$

已知溶液中 H^+ 和 $C_7H_5O_2^-$ 的浓度相等(这是我们忽略了水所电离的$[H^+]$),则:

$$[H^+]=[C_7H_5O_2^-]=2.1\times10^{-3} \qquad [HC_7H_5O_2]=0.072-(2.1\times10^{-3})=0.070$$

$$K_a=\frac{[H^+][C_7H_5O_2^-]}{[HC_7H_5O_2]}=\frac{(2.1\times10^{-3})^2}{0.070}=6.3\times10^{-5}$$

21.46 已知甲酸的离解常数值为 1.8×10^{-4},在 0.00100mol/L 的甲酸溶液中甲酸的离解百分率为多少?

解答 设$[H^+]=[HCO_2^-]=x$,则$[HCO_2H]=0.00100-x$。若同题 21.43 一样假设甲酸的离解百分率不足 10%,即甲酸的浓度为 $0.00100-x\approx0.00100$。则

$$K_a=\frac{[H^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]}=\frac{x^2}{0.00100}=1.8\times10^{-4}$$

解之得 $x=4.2\times10^{-4}$

对这一假设的合理性进行验证，不略去 x，二次方程为

$$\frac{x^2}{0.00100-x}=1.8\times10^{-4}$$

解之得 $x=3.4\times10^{-4}$

（舍去负根 $x=-5.2\times10^{-4}$）则甲酸的离解百分率为

$$离解百分率=\frac{离解的\ HCO_2H}{总的\ HCO_2H}\times100\%=\frac{3.4\times10^{-4}}{0.00100}\times100\%=34\%$$

这表明原假设的误差达到 20%，说明其是不合理的。

21.47 要使乙酸溶液中$[H^+]=3.5\times10^{-4}$mol/L，则乙酸的浓度应为多少？

解 设乙酸的浓度为 x mol/L，则

$$[H^+]=[C_2H_3O_2^-]=3.5\times10^{-4}\qquad[HC_2H_3O_2]=x-3.5\times10^{-4}$$

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{(3.5\times10^{-4})^2}{x-3.5\times10^{-4}}=1.8\times10^{-5}\quad 则\quad x=7.2\times10^{-3}$$

21.48 测得某未知酸 HX 的 $K_a=1.0\times10^{-6}$，求在 0.10mol/L HX 溶液中$[H_3O^+]$和$[X^-]$的值分别为多少？

解

$$HX+H_2O\longrightarrow H_3O^++X^-$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]}=\frac{x^2}{0.10-x}\approx\frac{x^2}{0.10}=1.0\times10^{-6}\quad 则\quad x=[H_3O^+]=[X^-]=3.2\times10^{-4}$$

21.49 求在 0.010mol/L 的 HCN 溶液中 CN^- 的浓度为多少？

解

$$HCN+H_2O\longrightarrow H_3O^++CN^-$$

$$K_a=\frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}=\frac{x^2}{0.010}=6.2\times10^{-10}\quad 则\quad x=2.5\times10^{-6}\text{mol/L}=[CN^-]$$

21.50 已知在 0.100mol/L 的乙酸溶液中乙酸的离解百分率为 1.31%，求溶液中$[H^+]$和$[OH^-]$分别为多少？

解

$$[H^+]=(0.0131)(0.100)=1.31\times10^{-3}$$

$$[OH^-]=\frac{1.00\times10^{-14}}{[H^+]}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.31\times10^{-3}}=7.6\times10^{-12}$$

本题可忽略水离解产生的 H^+，但$[OH^-]$又是以水的离解来计算的。如果水离解产生 H^+，则其也必同时离解出等量的 OH^-。本题中隐含的是假设水离解出的 H^+（为 7.6×10^{-12}mol/L）与乙酸离解出的 H^+ 相比可忽略（除了在极稀溶液和极弱酸的溶液外这种假设是很有效的。）但是$[OH^-]$的惟一来源是来自于水的离解，所以其不能忽略。

21.51 已知在 0.0100mol/L 的氨溶液中氨的离解百分率为 4.1%，求溶液中$[H^+]$和$[OH^-]$分别为多少？

解

$$[OH^-]=(0.041)(0.0100)=4.1\times10^{-4}$$

$$[H^+]=\frac{1.00\times10^{-14}}{[OH^-]}=\frac{1.00\times10^{-14}}{4.1\times10^{-4}}=2.4\times10^{-11}$$

这里假设水离解产生的$[OH^-]$（等于$[H^+]$，为 2.4×10^{-11}）与氨水解产生的$[OH^-]$相比可忽略。因为只有水离解出 H^+，所以用 K_w 来求$[H^+]$。一般来说，在酸性溶液中计算$[H^+]$时忽略水的离解，然后用 K_w 来求$[OH^-]$的值。相反在碱性溶液中，忽略水的离解来求$[OH^-]$，然后用 K_w 求$[H^+]$。

21.52 已知在 0.10mol/L 的甲酸溶液中甲酸的离解百分率为 4.2%，求甲酸的离解常数为多少？

解

$$HCHO_2+H_2O\rightleftharpoons CHO_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][CHO_2^-]}{[HCHO_2]}=\frac{(4.2\times10^{-3})^2}{0.10-0.0042}=1.8\times10^{-4}$$

21.53 已知在某乙酸溶液中乙酸的离解百分率为 1.0%，求此溶液中乙酸的浓度和$[H^+]$为

多少?

解 $HC_2H_3O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^-+H_3O^+$ 　$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$

因为$\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=0.010$　$[H_3O^+](0.010)=1.8\times10^{-5}$　即　$[H_3O^+]=1.8\times10^{-3}mol/L$

则　$[HC_2H_3O_2]_0=100[H_3O^+]=1.8\times10^{-1}mol/L$

21.54 求在0.080mol/L的氨溶液中(a)氨的离解度为多少?(b)$[OH^-]$为多少?

解 $NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^-$ 　$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$

已知平衡时$[OH^-]=[NH_4^+]$,设$[OH^-]=[NH_4^+]=x$,则

$$\frac{x^2}{0.080}=1.8\times10^{-5}$$

解之得 $x=1.2\times10^{-3}$

$$离解百分率=\left(\frac{1.2\times10^{-3}}{0.080}\right)100\%=1.5\%$$

21.55 已知氟乙酸的$K_a=2.6\times10^{-3}$,要使溶液中$[H^+]=2.0\times10^{-3}$,氟乙酸的浓度需为多少?

解

$$HC_2H_2FO_2+H_2O \rightleftharpoons C_2H_2FO_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_2FO_2^-]}{[HC_2H_2FO_2]}=\frac{(2.0\times10^{-3})^2}{[HC_2H_2FO_2]}=2.6\times10^{-3}$$

则溶液中剩余氟乙酸的浓度为　$[HC_2H_2FO_2]=\frac{(2.0\times10^{-3})^2}{2.6\times10^{-3}}=1.5\times10^{-3}mol/L$

故此溶液中氟乙酸的总浓度需为　$(2.0\times10^{-3})+(1.5\times10^{-3})=3.5\times10^{-3}mol/L$

21.56 要使溶液中$[OH^-]=1.5\times10^{-3}$,NH_3的浓度需为多少?

解

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{(1.5\times10^{-3})(1.5\times10^{-3})}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$$

平衡时　$[NH_3]=\frac{(1.5\times10^{-3})^2}{(1.8\times10^{-5})}=0.125mol/L$

则NH_3的总浓度为　$(1.5\times10^{-3})+0.125=0.13mol/L$

21.57 求在NH_3和KOH的浓度分别为0.0200mol/L和0.0100mol/L的溶液中,NH_4^+的浓度为多少?

解

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{[NH_4^+](0.0100)}{(0.0200)}=1.8\times10^{-5}\quad 得\quad [NH_4^+]=3.6\times10^{-5}$$

21.58 求在HCOOH和HCl的浓度分别为0.015mol/L和0.020mol/L的溶液中,$HCOO^-$的浓度为多少?

解

$$HCOOH+H_2O \rightleftharpoons HCOO^-+H_3O^+$$

在水溶液中HCl全部电离,则

$$K_a=\frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}=\frac{[HCOO^-](0.020)}{(0.015)}=1.8\times10^{-4}\quad 得\quad [HCOO^-]=1.4\times10^{-4}$$

21.59 求要使溶液中$[H^+]=8.5\times10^{-3}$,二氯乙酸的浓度需为多少?

解

$$HC_2HCl_2O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2HCl_2O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2HCl_2O_2^-]}{[HC_2HCl_2O_2]}=\frac{(8.5\times10^{-3})^2}{c-(8.5\times10^{-3})}=5.0\times10^{-2}$$

即　$(8.5\times10^{-3})^2=(0.050)c-(8.5\times10^{-3})(0.050)$　和　$c=0.0099mol/L$

21.60 求在HCl和$HC_2HCl_2O_2$的浓度均为0.0100mol/L的溶液中,H^+和$C_2HCl_2O_2^-$的浓度分别为多少?已知$HC_2HCl_2O_2$的$K_a=5.0\times10^{-2}$。

解

$$HC_2HCl_2O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2HCl_2O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2HCl_2O_2^-]}{[HC_2HCl_2O_2]}=5.0\times10^{-2}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[HC_2HCl_2O_2]$	0.0100		x	$0.0100-x$
$[C_2HCl_2O_2^-]$	0	x		x
$[H_3O^+]$	0.0100	x		$0.0100+x$

$$\frac{x(0.0100+x)}{0.0100-x}=0.050 \quad 或 \quad x(0.0100+x)=5.0\times10^{-4}-0.050x$$

$$或 \quad x^2+0.0600x-5\times10^{-4}=0$$

$$x=\frac{-0.060+\sqrt{(0.060)^2+4(5.0\times10^{-4})}}{2}=7.4\times10^{-3}$$

$$[H_3O^+]=0.0100+(7.4\times10^{-3})=0.0174\text{mol/L}$$

21.61 求在0.0065mol/L氯乙酸溶液中氯乙酸的离解百分率为多少？

解答

$$HC_2H_2ClO_2+H_2O\rightleftharpoons C_2H_2ClO_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_2ClO_2^-]}{[HC_2H_2ClO_2]}=\frac{x^2}{0.0065-x}=1.36\times10^{-3}$$

$$x^2=-(1.36\times10^{-3})x+8.84\times10^{-6} \quad 或 \quad x^2+(1.36\times10^{-3})x-8.84\times10^{-6}=0$$

$$x=\frac{-1.36\times10^{-3}+\sqrt{(1.36\times10^{-3})^2+4(8.84\times10^{-6})}}{2}=2.37\times10^{-3}$$

$$离解百分率=\left(\frac{2.37\times10^{-3}}{6.5\times10^{-3}}\right)\times100\%=36\%$$

21.62 求在$HC_2H_3O_2$和HCl浓度分别为0.200mol/L和0.100mol/L的溶液中，乙酸的离解百分率为多少？

解答 因为HCl在水溶液中全部电离，则乙酸相当于在0.100mol/L的H_3O^+溶液中离解：

$$HC_2H_3O_2+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++C_2H_3O_2^- \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

设平衡时 $[C_2H_3O_2^-]=x$

$$[HC_2H_3O_2]=0.200-x\approx0.200 \qquad [H_3O^+]=0.100+x\approx0.100$$

则 $K_a=\frac{(0.100)x}{0.200}=1.8\times10^{-5} \qquad x=3.6\times10^{-5}\text{mol/L}=[C_2H_3O_2^-]$

则乙酸的离解百分率为

$$离解百分率=\left(\frac{x}{0.200}\right)\times100\%=\frac{3.6\times10^{-5}}{0.200}\times100\%=0.018\%$$

如果此溶液中没有HCl时乙酸的离解百分率为0.945%（见21.34题），这说明强酸抑制乙酸的离解。

21.63 设有某一元酸的酸度常数为K_a，求要使溶液中没有离解的酸的浓度在10%的误差范围内等于酸的浓度c时，c的最小值应为多少？设校正活度系数可忽略。

解答 设酸的初始浓度的最小值为c，则

$$HA+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++A^- \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}=\frac{x^2}{c-x}$$

一般认为在10%的误差范围内$c-x$近似地等于c，则

$$c-x=0.90c \quad 或 \quad 0.10c=x$$

$$K_a=\frac{x^2}{c-x}=\frac{(0.10c)^2}{0.90c}=\frac{c}{90} \quad 得 \quad c=90K_a$$

21.64 求在$HC_2H_3O_2$和$HC_7H_5O_2$的浓度分别为0.0200mol/L和0.0100mol/L的溶液中，H^+，$C_2H_3O_2^-$和$C_7H_5O_2^-$的浓度分别为多少？

解答 因为两种酸的强度相差不大，所以都不能忽略，则

$$HC_2H_3O_2+H_2O\rightleftharpoons C_2H_3O_2^-+H_3O^+ \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

$$HC_7H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_7H_5O_2^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_7H_5O_2^-]}{[HC_7H_5O_2]} = 6.3\times10^{-5}$$

假设酸发生离解的浓度跟总浓度相比可忽略不计，则

$$[H_3O^+] = \frac{(1.8\times10^{-5})(0.0200)}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{(6.3\times10^{-5})(0.0100)}{[C_7H_5O_2^-]}$$

由电荷平衡得

$$[H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] + [C_7H_5O_2^-] = \frac{3.6\times10^{-7}}{[H_3O^+]} + \frac{6.3\times10^{-7}}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = (3.6\times10^{-7}) + (6.3\times10^{-7}) = 9.9\times10^{-7}$$

$[H_3O^+] = 1.0\times10^{-3}$ mol/L　$[C_2H_3O_2^-] = 3.6\times10^{-4}$ mol/L　$[C_7H_5O_2^-] = 6.3\times10^{-4}$ mol/L

21.65 把 NH_3 和 C_5H_5N 各 0.0050mol 溶于水中制成 200mL 的溶液，则求溶液中 $[OH^-]$，$[NH_4^+]$ 和 $[C_5H_5NH^+]$ 分别为多少？

解答 C_5H_5N 的碱性比 NH_3 弱得多，其水解所产生的 OH^- 可忽略不计，氨的初始浓度为 = 0.025mol/L，则

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8\times10^{-5}$$

$\frac{x^2}{0.025} = 1.8\times10^{-5}$　则　$x = 6.7\times10^{-4} = [NH_4^+] = [OH^-]$

$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5N]} = 1.52\times10^{-9}$$

则　$[C_5H_5NH^+] = 5.7\times10^{-8}$ mol/L

21.66 求在 $HC_3H_5O_3$ 和 HC_6H_5O 浓度分别为 0.030mol/L 和 0.100mol/L 的溶液中，H^+、$C_3H_5O_3^-$ 和 $C_6H_5O^-$ 的浓度分别为多少？已知 $HC_3H_5O_3$ 和 HC_6H_5O 的 K_a 分别为 1.38×10^{-4} 和 1.05×10^{-10}。

解答 弱酸 HC_6H_5O 离解产生的 H^+ 可忽略，则

$$HC_3H_5O_3 + H_2O \rightleftharpoons C_3H_5O_3^- + H_3O^+$$

$K_a = \frac{[H_3O^+][C_3H_5O_3^-]}{[HC_3H_5O_3]} = \frac{x^2}{0.030} = 1.38\times10^{-4}$　则　$x = 2.0\times10^{-3} = [H_3O^+] = [C_3H_5O_3^-]$

$$HC_6H_5O + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5O^-]}{[HC_6H_5O]} = 1.05\times10^{-10}$$

则　$[C_6H_5O^-] = 5.2\times10^{-9}$ mol/L

21.67 求在 HCOOH 和 HOCN 的浓度均为 0.100mol/L 的溶液中，H^+ 的浓度为多少？

解答 因两酸的强度相差不多，其电离产生的 H^+ 均不可忽略。

	HCOOH	⇌	H^+	+	HCO_2^-	HOCN	⇌	H^+	+	OCN^-
初始浓度	0.100		0		0	0.100		0		0
改变量	$-x$		$+x$		$+x$	$-y$		$+y$		$+y$
平衡浓度	$0.100-x$		$x+y$		x	$0.100-y$		$x+y$		y
近似(平衡)浓度	0.100		$x+y$		x	0.100		$x+y$		y

表中最后一行是假设 x 和 y 与 0.100 相比都很小，可忽略，则

$$\frac{x(x+y)}{0.100} = 1.8\times10^{-4} \qquad \frac{y(x+y)}{0.100} = 3.3\times10^{-4}$$

两式相除得

$$\frac{y}{x} = \frac{3.3}{1.80} = 1.83 \quad 即 \quad y = 1.83x$$

两式相减得

$$\frac{y(x+y) - x(x+y)}{0.100} = 1.5\times10^{-4} \quad 即 \quad y^2 - x^2 = 1.5\times10^{-5}$$

把 $y = 1.83x$ 代入上式并解之得：$x = 2.5\times10^{-3}$，则

$$y = 1.83x = 4.6\times10^{-3} \qquad [H^+] = x + y = 7.1\times10^{-3}$$

验证：可知 x 和 y 都不足 0.100 的 10%，故可忽略。

21.3 水的电离

21.68 10.92 和 0.92 的有效数字分别为几位？如果其为 pH 值，则对应的氢离子浓度值的有效数字分别为几位？

解答 10.92 和 0.92 的有效数字分别为 4 和 2 位，因为指数中的整数部分只表示 10 的倍数，故氢离子浓度值的有效数字位数与指数中的小数部分的位数相等。即

$$\text{antilog}^{1)}(-10.92)=10^{-10.92}=1.2\times10^{-11} \qquad \text{antilog}^{1)}(-0.92)=10^{-0.92}=1.2\times10^{-1}$$

21.69 在 0.010mol/L 的 KOH 溶液中 pH 值为多少？

解答 $[OH^-]=10^{-2}$ $\quad [H_3O^+]=10^{-14}/10^{-2}=10^{-12}$ $\quad$ 则 pH=12

21.70 求氢离子的浓度为 6.0×10^{-8}mol/L 的溶液的 pH 值为多少？

解答 $pH=-\log(6.0\times10^{-8})=-\log6.0-\log10^{-8}=-0.78+8=7.22$

21.71 求在 pH 值为 11.73 的溶液中，H^+ 的浓度为多少？

解答 $pH=-\log[H_3O^+]=11.73$

则 $[H_3O^+]=10^{-11.73}=10^{0.27}\times10^{-12}$

查对数表知：$10^{0.27}=1.9$ 则 $[H_3O^+]=1.9\times10^{-12}$

21.72 已知在 25℃的纯水中 $[H_3O^+]=1.0\times10^{-7}$，则其 pH 值为多少？

解答 $pH=-\log(1.0\times10^{-7})=7.00$

21.73 求在 25℃的纯水中 $[H_3O^+]$ 和 $[OH^-]$ 各为多少？

解答 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $\quad K_w=[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$

设 $\quad x=[H_3O^+]=[OH^-]$

则 $\quad x^2=1.0\times10^{-14}$ 即 $x=1.0\times10^{-7}\text{mol/L}=[H_3O^+]=[OH^-]$

21.74 求在 0.100mol/L 的 NaOH 溶液中 H^+ 的浓度为多少？

解答 在此溶液中水离解产生的 OH^- 可忽略不计，则 $[OH^-]=0.100$mol/L。已知在稀的水溶液中 $K_w=[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$

把题中的数据代入得 $[H_3O^+](0.100)=1.0\times10^{-14}$

解之得 $[H_3O^+]=1.0\times10^{-13}$。

21.75 把下列各氢离子的浓度值用 pH 值表示。(a) 1×10^{-3}mol/L (b) 5.4×10^{-9}mol/L

解答 (a) $pH=-\log[H^+]=-\log10^{-3}=3$

(b) $pH=-\log[H^+]=-\log(5.4\times10^{-9})=-\log5.4+9=-0.73+9=8.27$

21.76 假若完全电离，求下列各溶液的 pH 值为多少？(a) 4.9×10^{-4}mol/L 的一元酸，(b) 0.0016mol/L 的一元碱。

解答 (a) 这里 $[H^+]=4.9\times10^{-4}$

$$pH=-\log[H^+]=-\log(4.9\times10^{-4})=-\log4.9+4=-0.69+4=3.31$$

(b) $[H^+]=\dfrac{10^{-14}}{[OH^-]}=\dfrac{10^{-14}}{1.6\times10^{-3}}$

$$pH=-\log[H^+]=-\log\frac{10^{-14}}{1.6\times10^{-3}}=-(-14-\log1.6+3)=14+0.20-3=11.20$$

21.77 把下列各 pH 值用氢离子的浓度值表示。(a) 4 (b) 3.6

解答 (a) $[H^+]=10^{-pH}=10^{-4}$， (b) $[H^+]=10^{-pH}=10^{-3.6}=2.5\times10^{-4}$。

21.78 求氢离子的浓度为下列各值时溶液的 pH 值为多少？(a) 1.0×10^{-3} (b) 3.0×10^{-11} (c) 3.9×10^{-8} (d) 0.15 (e) 1.23×10^{-15} (f) 1.0，(g) 2.0

---

1) 表示反对数。——译者注

解答 (a) 3.00 (b) 10.52 (c) 7.41 (d) 0.82 (e) 14.910 (f) 0.00 (g) −0.30 对于(c)

$pH=-\log(3.9\times10^{-8})=-\log3.9-\log10^{-8}=-(0.59)-(-8)=7.41$

21.79 求 pH 为下列各值时，溶液中的氢离子浓度为多少？(a) 5.00 (b) 7.572 (c) 12.12 (d) 0.00 (e) 13.85

解答 (a) 1.0×10^{-5} (b) 2.68×10^{-8} (c) 7.6×10^{-13} (d) 1.0 (e) 1.4×10^{-14}

对于(b) $\log[H_3O^+]=-pH=-7.572=+0.428-8$ 则$[H_3O^+]=2.68\times10^{-8}$

21.80 求浓度为 1.0×10^{-3}mol/L 的下列各溶液的 pH 值为多少？(a) HCl (b) NaOH (c) $Ba(OH)_2$ (d) NaCl

解答 (a) $[H_3O^+]=1.0\times10^{-3}$ 得 pH=3.00

(b) $[OH^-]=1.0\times10^{-3}$ 和 $K_w=[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$

则 $[H_3O^+]=1.0\times10^{-11}$ 得 pH=11.00

(c) $[OH^-]=2.0\times10^{-3}$ $[H_3O^+]=5.0\times10^{-12}$ 则 pH=11.30

(d) $[H_3O^+]=[OH^-]=1.0\times10^{-7}$ 得 pH=7 (NaCl 既不是酸也不是碱)

21.81 在一 500mL 的溶液中含有 0.050mol 的 NaOH，求此溶液的 pH 值。

解答 $[OH^-]=\frac{0.050mol}{0.500L}=0.100mol/L$ 则 pH=13.00

21.82 求下列各溶液的 K_w 值：(a) 0.10mol/L NaOH 溶液，(b) 0.10mol/L NaCl 溶液。

解答 不论什么稀溶液在 25℃时 K_w 值均为 1.0×10^{-14}。

21.83 求 0.0030mol/L $Ba(OH)_2$ 溶液的 pH 值为多少？

解答 $[OH^-]=0.0060mol/L$ $K_w=[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$

则

$$[H_3O^+]=\frac{1.0\times10^{-14}}{0.0060}=1.7\times10^{-12} \qquad pH=11.78$$

21.84 假若完全电离，求下列各溶液的 pH 和 pOH 值：(a) 0.00345mol/L HNO_3 溶液，(b) 0.000775mol/L HCL 溶液，(C) 0.00886mol/L NaOH 溶液。

解答 pH 和 pOH 值中的小数点后面的位数等于相应的浓度值的有效数字的位数，则

$$pH=-\log[H_3O^+] \quad pH+pOH=14.000$$

(a) $pH=-\log(0.00345)=2.462$ $pOH=14.000-2.462=11.538$

(b) $pH=-\log(0.000775)=3.111$ $pOH=14.000-3.111=10.889$

(c) $pOH=-\log(0.00886)=2.053$ $pH=14.000-2.053=11.947$

21.85 把下列各 pH 值用氢离子的浓度值表示：(a) 4，(b) 7，(c)2.50，(d) 8.26。

解答 $[H_3O^+]=10^{-pH}$

(a) $[H_3O^+]=10^{-4}$

(b) $[H_3O^+]=10^{-7}$

(c) $[H_3O^+]=10^{-2.50}=3.2\times10^{-3}$

(d) $[H_3O^+]=10^{-8.26}=5.5\times10^{-9}$

21.86 已知某 HNO_3 溶液中$[H^+]=1\times10^{-3}$，某 NaOH 溶液中$[H^+]=1\times10^{-12}$。求各溶液的物质的量浓度和 pH 值。

解答 HNO_3 和 NaOH 在水溶液中都完全离解，对于 HNO_3

$$[H_3O^+]=1\times10^{-3}mol/L \qquad pH=-\log(1\times10^{-3})=3.0$$

对于 NaOH $[H_3O^+]=1\times10^{-12}mol/L$ pH=12.0

$$K_w=[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14} \quad 则[OH^-]=1\times10^{-2}mol/L$$

21.87 (a) 已知 0.10mol/L 某酸溶液的 pH=4.50，求其 K_a 值；(b) 已知 0.10mol/L 某碱溶液的 pH=10.50，求其 K_b 值。

解答 (a) pH=4.50 则$[H_3O^+]=3.16\times10^{-5}$ $HA+H_2O\longrightarrow H_3O^++A^-$

	初始	生成	消耗	平衡
$[H_3O^+]$	0	3.16×10^{-5}		3.16×10^{-5}
$[A^-]$	0	3.16×10^{-5}		3.16×10^{-5}
$[HA]$	0.10		3.16×10^{-5}	0.10

$$K_a=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}=\frac{(3.16\times10^{-5})^2}{0.10}=1.0\times10^{-8}$$

(b) pH=10.50 和 pOH=3.50 则 $[OH^-]=3.16\times10^{-4}$

$$B+H_2O \rightleftharpoons BH^- + OH^- \qquad K_b=\frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}=\frac{(3.16\times10^{-4})^2}{(0.10)}=1.0\times10^{-6}$$

21.88 把0.20mol/L HCl溶液和0.20mol/L $HC_2H_3O_2$ 溶液各50mL相混合，求所得溶液的pH值。

解答 0.10mol/L的HCl稀溶液，pH值等于1.00。在有强酸存在的条件下，弱酸 $HC_2H_3O_2$ 离解产生的 H^+ 可忽略不计。

21.89 0.0010mol/L的某一元酸的离解百分率为4.2%，求溶液中$[H^+]$，$[OH^-]$和pH值。并求此酸的 K_a 和 pK_a 值。

解答

$$HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^- + A^- \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+]=0.000042\text{mol/L} \quad 即 \quad pH=4.38$$

则

$$pOH=9.62 \qquad [OH^-]=2.40\times10^{-10}\text{mol/L}$$

$$K_a=\frac{(0.000042)^2}{0.0010-0.000042}=1.8\times10^{-5} \quad 即 \quad pK_a=5.73$$

21.90 0.10mol/L某一元弱碱的离解百分率为1.3%，求溶液中$[H^+]$，$[OH^-]$和pH值。

解答

$$B+H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$[OH^-]=0.013\times0.10\text{mol/L}=1.3\times10^{-3}\text{mol/L}$$

则 $[H_3O^+]=7.7\times10^{-12}$mol/L 和 $pH=-\log(7.7\times10^{-12})=11.11$

21.91 把0.100mol NH_3 溶于水中制成1.00L溶液，已知溶液中$[OH^-]=1.33\times10^{-3}$mol/L，(a)求此溶液的pH值为多少？(b)如在此溶液中加入0.100mol NaOH，则溶液的pH值为多少(假定体积不变)？(c)求氨的 K_b 值；(d)在溶液中加入NaOH对氨的离解有何影响？

解答

(a) $[OH^-]=1.33\times10^{-3}$mol/L 则 $[H_3O^+]=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.33\times10^{-3}}=7.52\times10^{-12}$ pH=11.12

(b) pH=13.00(因为NaOH抑制弱碱的离解，所以 NH_3 水解产生的 OH^- 可忽略不计)。

(c) $NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{(1.33\times10^{-3})^2}{0.100-0.00133}=1.79\times10^{-5}$

(d) NaOH电离产生的 OH^- 抑制 NH_3 水解。

21.92 (a)求0.010mol/L HCl溶液的pH值；(b)如把0.020mol $NaC_2H_3O_2$ 加入到1.0L此溶液中，则溶液的pH值变化为多少？

解答 (a) $HCl+H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$(100%离解)

$$[H_3O^+]=0.010\text{mol/L} \qquad pH=2.00$$

(b) $NaC_2H_3O_2$ 中的 $C_2H_3O_2^-$ 与 H_3O^+ 发生如下反应

$$H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \longrightarrow HC_2H_3O_2 + H_2O$$

假定 H_3O^+ 反应完全，则溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和剩余的 $C_2H_3O_2^-$ 的浓度均为0.010mol/L，则

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{(0.010)[H_3O^+]}{(0.010)}=1.8\times10^{-5}$$

$[H_3O^+]=1.8\times10^{-5}$ 则 pH=2.00 $\Delta pH=4.74-2.00=2.74$

21.93 已知在生理温度 37℃时 $K_w=2.4\times10^{-14}$，求此温度时中性水的 pH 值。

解答 $[H^+]=\sqrt{2.4\times10^{-14}}=1.55\times10^{-7}$　则　pH=6.81

21.94 求 1.0×10^{-8} mol/L HCl 溶液的 pH 值。

解答 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$　$K_w=[OH^-][H_3O^+]=1.0\times10^{-14}$

设$[OH^-]=x$。其中 H_3O^+ 的来源有：(1)HCl 的离解，(2)水的离解。当溶液中 HCl 的浓度等于或大于 10^{-5} mol/L 时，水离解产生的 H_3O^+ 可忽略不计。本题中 HCl 的浓度小于 10^{-5} mol/L，故水的离解也必须考虑

$$[H_3O^+]=10^{-8}+x$$

$$(10^{-8}+x)(x)=1.0\times10^{-14}\quad \text{或}\quad x^2+10^{-8}x-10^{-14}=0$$

$$[OH^-]=x=\frac{-10^{-8}+\sqrt{10^{-16}+(4\times10^{-14})}}{2}=9.5\times10^{-8}\quad \text{即}\quad pOH=7.02\quad \text{和}\quad pH=6.98$$

21.95 求在 1.0×10^{-6} mol/L NaOH 溶液中，因忽略水的离解而造成的氢离子浓度的误差百分数为多少？

解答 如果忽略水的离解则$[H_3O^+]=1.0\times10^{-8}$，当不忽略水的离解时(见 21.94 题的答案)。设$[H_3O^+]=x$，则

$$x=[H_3O^+]\quad 1.0\times10^{-6}+x=[OH^-]$$

$$[(1.0\times10^{-6})+x]x=1.0\times10^{-14}\quad \text{或}\quad x^2+1.0\times10^{-6}x-1.0\times10^{-14}=0$$

$$x=\frac{-1.0\times10^{-6}+\sqrt{10^{-12}+(4\times10^{-14})}}{2}=9.9\times10^{-9}$$

$$\text{误差百分数}=\frac{(10\times10^{-9})-(9.9\times10^{-9})}{9.9\times10^{-9}}\times100\%=1\%$$

21.96 求 7.0×10^{-8} mol/L 乙酸溶液的 pH 值和未离解乙酸的浓度分别为多少？

解答 在如此稀的酸溶液中可假设酸完全离解，但同时也必须考虑水的离解

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-\quad K_w=[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$$

设 $[OH^-]=x$　则　$[H_3O^+]=x+(7.0\times10^{-8})$

$K_w=x(x+7.0\times10^{-8})=1.0\times10^{-14}$　即　$x^2+(7.0\times10^{-8})x-(1.0\times10^{-14})=0$

解之得 $x=7.1\times10^{-8}$ mol/L$=[OH^-]$　即　$[H_3O^+]=1.4\times10^{-7}$ mol/L　pH=6.85

由电荷平衡得

$[C_2H_3O_2^-]+[OH^-]=[H_3O^+]$　$[C_2H_3O_2^-]=(1.4\times10^{-7})-(7.1\times10^{-8})=7\times10^{-8}$

$$HC_2H_3O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H_3O^+\quad K_a=\frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

$$[HC_2H_3O_2]=\frac{(1.4\times10^{-7})(7\times10^{-8})}{1.8\times10^{-5}}=5\times10^{-10}\ \text{mol/L}$$

21.97 求下列各溶液的 pH 值。(a) 5.0×10^{-8} mol/L HCl　(b) 5.0×10^{-10} mol/L HCl

解答 (a) 如果我们只考虑此酸性溶液中 HCl 的电离，则$[H^+]$为 5.0×10^{-8}，溶液的 pH 值大于 7。很显然这是不正确的，因为纯酸的溶液不论有多稀，都会比纯水的酸性大。所以也必须考虑水的离解对总酸度的贡献。

	H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	+	OH^-
HCl 电离的			5.0×10^{-8}		
水电离的			x		x
平衡时			$(5.0\times10^{-8})+x$		x

$K_w=[H^+][OH^-]=(5.0\times10^{-8}+x)x=1.00\times10^{-14}$

解之得　$x=0.78\times10^{-7}$

则　$[H^+]=5.0\times10^{-8}+x=1.28\times10^{-7}$　即　$pH=-\log(1.28\times10^{-7})=6.89$

(b)这里也可用(a)中的方法，但可看出 HCl 的浓度非常低，其离解产生的 H^+ 与水离解产生的 H^+ 相比可忽略不计，则溶液中$[H^+]=1.0\times10^{-7}$，即 pH=7.00。

21.4 缓冲溶液

21.98 解释为什么含有某强碱及其盐的溶液不能作为缓冲溶液?

解答 因为加入 OH^- 不会使平衡向强碱没有电离的方向移动,因此只有弱碱及其共轭酸才能构成缓冲溶液。

21.99 下列哪组溶液能作为缓冲溶液? (a) $NaC_2H_3O_2+HC_2H_3O_2$ (b) NH_4Cl+NH_3 (c) $HCl+NaCl$ (d) $HCl+HC_2H_3O_2$ (e) $NaOH+HCl$ (f) $NaOH+HC_2H_3O_2$ (1∶1) (g) NH_3+HCl(2∶1) (h) $HC_2H_3O_2+NaOH$(2∶1)

解答 (a),(b),(g)和(h)。(g)中因 NH_3 过量一倍,故溶液中含有等物质的量的 NH_3 和 NH_4^+,其中 NH_4^+ 是由下面的反应生成的

$$H^+Cl^- + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

同理(h)也是一样的情况。

21.100 在一溶液中 H_3BO_3 和 NaH_2BO_3 的浓度分别为 0.10mol/L 和 0.18mol/L,求此溶液中的 pH 值。

解答

$$H_3BO_3+H_2O \longrightarrow H_2BO_3^- + H_3O^+$$

$$K_1=\frac{[H_2BO_3^-][H_3O^+]}{[H_3BO_3]}=\frac{(0.18)x}{(0.10)}=7.3\times10^{-10} \quad 则 \quad x=4.1\times10^{-10}$$

$$pH=-\log x=9.39$$

21.101 (a)把 0.20mol $MgBr_2$ 和 0.10mol HBr 溶于水中制成 1.0L 的溶液,求溶液中 Mg^{2+},H_3O^+ 和 Br^- 的浓度各为多少? 假若所有物质在溶液中完全溶解和电离。(b)把 0.20mol $HC_2H_3O_2$ 和 0.050mol $Mg(C_2H_3O_2)_2$ 溶于水中制成 1.0L 的溶液,求溶液中 Mg^{2+},H_3O^+ 和 $C_2H_3O_2^-$ 的浓度各为多少?

解答 (a) $[Mg^{2+}]=0.20mol/L$,$[Br^-]=0.50mol/L$,$[H_3O^+]=0.10mol/L$

(b) $[Mg^{2+}]=0.050mol/L$,$[C_2H_3O_2^-]=0.10mol/L$

$$K_a=\frac{[H_3O^+](0.10)}{(0.20)}=1.8\times10^{-5} \quad 则 \quad [H_3O^+]=3.6\times10^{-5}mol/L$$

21.102 某溶液中 HA 和 NaA 的浓度分别为 0.10mol/L 和 0.20mol/L,已知 $K_a=1.0\times10^{-7}$,则求此溶液中的 pH 值。

解答

$$HA+H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}=1.0\times10^{-7}$$

	初值	反应产生值	反应消耗值	平衡值
[HA]	0.10		x	$0.10-x\simeq0.10$
$[H_3O^+]$	0.00	x		x
$[A^-]$	0.20	x		$0.20+x\simeq0.20$

$$\frac{x(0.20)}{(0.10)}=1.0\times10^{-7} \quad 则 \quad x=5.0\times10^{-8}=[H_3O^+] \quad 即 \quad pH=7.30$$

21.103 要制备 $HC_2H_3O_2$ 和 $NaC_2H_3O_2$ 浓度均为 0.10mol/L 的缓冲溶液,假设加入纯的化合物不引起体积的变化,说出要制备所要求的缓冲溶液需在下列各溶液中加入试剂的种类和数量。(a) 0.10mol/L $HC_2H_3O_2$;(b) 0.20mol/L $HC_2H_3O_2$;(c) 0.20 mol/L $NaC_2H_3O_2$;(d) 0.10mol/L $NaC_2H_3O_2$;(e) 0.10mol/L $NaC_2H_3O_2$

解答 (a) 加入 0.10mol $NaC_2H_3O_2$;(b) 加入 0.10mol NaOH,其与 0.10mol $HC_2H_3O_2$ 反应从而生成与(a)一样的缓冲溶液;(c) 加入 0.10mol HCl,其与 0.10mol $NaC_2H_3O_2$ 反应从而生成与(a)一样的缓冲溶液;(d) 加入 0.10mol $HC_2H_3O_2$;(e) 加入 0.20mol $HC_2H_3O_2$,其一半与 NaOH 进行中和从而生成与(a)一样的缓冲溶液。

21.104 在一溶液中,$HC_2H_3O_2$ 和 $NaC_2H_3O_2$ 浓度分别为 0.0500 mol/L 和 0.0200 mol/L,

已知 $K_a=1.8\times10^{-5}$。(a) 求溶液中$[H_3O^+]$为多少？(b) 求此溶液的 pH 值。

解答　(a) $K_a=\frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$

	初值	产生值	消耗值	平衡值
$[C_2H_3O_2^-]$	0.0200	x		$0.0200+x\approx0.0200$
$[H_3O^+]$	0.0000	x		x
$[HC_2H_3O_2]$	0.0500		x	$0.0500-x\approx0.0500$

$$\frac{(0.0200)(x)}{0.0500}=1.8\times10^{-5}\quad 则\quad x=4.5\times10^{-5}=[H_3O^+]$$

(b) $pH=-\log[H_3O^+]=-\log(4.5\times10^{-5})=4.35$

21.105 求在 pH=7.00 的缓冲溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 $C_2H_3O_2^-$ 的浓度比值为多少？说明如何使酸在中性溶液中存在。

解答　$[H_3O^+]=1.0\times10^{-7}$　　$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$

$$\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}=\frac{1.0\times10^{-7}}{1.8\times10^{-5}}=5.6\times10^{-3}$$

如果溶液中同时存在着碱(如本题中为 $C_2H_3O_2^-$)，则酸有可能存在于 pH=7.00 的溶液中。

21.106 (a) 求 0.10mol/L C_5H_5N 溶液的 pH 值；(b) 指出加入 $C_5H_5NH^+$ 对平衡移动的影响，溶液的 pH 值升高还是降低了？(c) 在 1.0L0.1mol/L C_5H_5N 溶液中加入 0.15mol $C_5H_5NH^+Cl$，假设不引起体积的变化，则求此溶液的 pH 值。

解答　$C_5H_5N+H_2O\longrightarrow C_5H_5NH^++OH^-$　　$K_b=\frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5N]}=1.52\times10^{-9}$

(a) 设$[C_5H_5NH^+]=[OH^-]=x$，则　$[C_2H_5N]=0.10-x\approx0.10$

$\frac{x^2}{0.10}=1.52\times10^{-9}$　解之得 $x=1.2\times10^{-5}=[OH^-]$　故 pOH=4.91　pH=9.09

(b) 根据 Le Chatelier 原理，加入 $C_5H_5NH^+$ 使平衡向左移动，从而溶液中 OH^- 的浓度和 pH 值都降低了。

(c) 设$[OH^-]=y$，则$[C_5H_5NH^+]=0.15+y\approx0.15$　　$[C_5H_5N]=0.10-y\approx0.10$

$\frac{(0.15)y}{(0.10)}=1.52\times10^{-9}$　解之得　$y=1.01\times10^{-9}=[OH^-]$　故 pOH=8.99　pH=5.01

经计算(b)的预测是正确的，因为加入 $C_5H_5NH^+$，溶液的 pH 值下降了 4.08 个单位。

21.107 溶液中 HCN 和 NaCN 的浓度分别为 0.0100mol/L 和 0.0200mol/L，求此溶液的 pH 值。

解答
$$K_a=\frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}=\frac{(0.0200)[H_3O^+]}{(0.0100)}=6.2\times10^{-10}$$

$$[H_3O^+]=3.1\times10^{-10}\quad 则\quad pH=9.51$$

21.108 在某溶液中 $HC_2H_2O_2Cl$ 和 $NaC_2H_2O_2Cl$ 的浓度分别为 0.0100mol/L 和 0.0020mol/L，求此溶液中氢离子的浓度为多少？

解答　假设 $HC_2H_2O_2Cl$ 的离解量很小，$C_2H_2O_2Cl^-$ 的浓度约等于 $NaC_2H_2O_2Cl$ 的浓度为 0.0020mol/L，设$[H^+]=x$，则 $[C_2H_2O_2Cl^-]=0.0020+x\approx0.0020$

$$[HC_2H_2O_2Cl]=0.0100-x\approx0.0100$$

则
$$x=[H^+]=K_a\frac{[HC_2H_2O_2Cl]}{[C_2H_2O_2Cl^-]}=(1.36\times10^{-3})\left(\frac{0.0100}{0.0020}\right)=6.8\times10^{-3}$$

验证：6.8×10^{-3}与 0.0020 和 0.0100 相比都不能忽略，所以原假设是不合理的。不进行近似则得

$$x=[H^+]=(1.36\times10^{-3})\left(\frac{0.0100-x}{0.0020+x}\right)$$

则溶液中氢离子的浓度为 2.4×10^{-3}mol/L。

可见 $HC_2H_2O_2Cl$ 的酸性较强，以致同离子效应并不能把其电离抑制到可忽略的地步，这一点也可从其较大的 K_a 值看出。

21.109 在一溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 HCl 的浓度分别为 0.100mol/L 和 0.050mol/L，求此溶液中 H^+ 和 $C_2H_3O_2^-$ 的浓度分别为多少？

解 可假设溶液中 H^+ 的浓度等于 HCl 的浓度，$HC_2H_3O_2$ 的离解忽略不计。设 $[C_2H_3O_2^-]=x$，得 $[HC_2H_3O_2]=0.100-x\approx0.100$，则

$$[C_2H_3O_2^-]=\frac{[HC_2H_3O_2]K_a}{[H^+]}=\frac{(0.100)(1.8\times10^{-5})}{0.050}=3.6\times10^{-5}$$

验证：x 与 0.050 和 0.100 相比很小，可忽略，所以原假设是合理的。

21.110 在一溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 HCN 的浓度分别为 0.100mol/L 和 0.200mol/L，求此溶液中 CN^-，H^+ 和 $C_2H_3O_2^-$ 的浓度分别为多少？

解 本题同 22.109 题类似，因为 $HC_2H_3O_2$ 的 K_a 比 HCN 的大得多，故可先假设溶液中只有 $HC_2H_3O_2$ 发生离解。设 $[H^+]=[C_2H_3O_2^-]=x$，得 $[HC_2H_3O_2]=0.100-x\approx0.100$，则

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{x^2}{0.100}=1.8\times10^{-5}$$

解之得 $x=1.3\times10^{-3}$

验证：x 与 0.100 相比很小，可忽略，故原假设是合理的。

现在求在 $[H^+]=1.3\times10^{-3}$ 的条件下，HCN 离解达到平衡时 CN^- 的浓度。设 $[CN^-]=y$，则

$$[HCN]=0.200-y\approx0.200 \quad 和 \quad y=[CN^-]=\frac{K_a[HCN]}{[H^+]}=\frac{(6.2\times10^{-10})(0.200)}{1.3\times10^{-3}}=9.5\times10^{-8}$$

验证：(1) y 与 0.200 相比很小，故可忽略。(2) HCN 离解产生的 H^+ 的浓度等于 CN^- 的浓度（9.5×10^{-8}mol/L），与 $HC_2H_3O_2$ 离解产生的 H^+ 的浓度（1.3×10^{-3}mol/L）相比很小，可忽略。

21.111 要制备 pH=8.50 的缓冲溶液，(a) 用 0.0100mol KCN 和实验室常用的无机试剂如何制取此缓冲溶液？(b) 在 100mL 此缓冲溶液中加入 5.00×10^{-5}mol HCl，则溶液的 pH 值有何变化？(c) 在 100mL 此缓冲溶液中加入 5.00×10^{-5}mol NaOH，则溶液的 pH 值有何变化？**警告**：不可在氰化物溶液中加入酸。

解 (a) 当 pH=8.50 时溶液中 $[H^+]=3.2\times10^{-9}$，此缓冲溶液可以由适当比例的氰盐和 HCN 相混合获得，已知

$\log[H^+]=-pH=-8.50=0.50-9.00$ $[H^+]=\text{antilog}^{1)}0.50\times\text{antilog}^{1)}(-9.00)=3.2\times10^{-9}$

则

$$HCN\rightleftharpoons H^++CN^- \qquad K_a=6.2\times10^{-10}=\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$\frac{[CN^-]}{[HCN]}=\frac{K_a}{[H^+]}=\frac{6.2\times10^{-10}}{3.2\times10^{-9}}=0.194 \tag{1}$$

其中 HCN 可以通过在溶液中加入强酸 HCl 获得。已知氰的总量为 0.0100mol，设 $[HCN]=x$，则 $[CN^-]=0.0100-x$，代入到(1)式中得

$$(0.0100-x)/x=0.194$$

解之得 $x=0.0084$。所以可把 0.0100mol KCN 和 0.0084mol HCl 溶于 1.00L 水中制得此缓冲溶液。

(b) 100mL 此缓冲溶液中含有 HCN 为 (0.0084mol/L)(0.100L) = 8.4×10^{-4} mol，CN^- 为 (0.0016mol/L)(0.100L) = 1.6×10^{-4}mol。当加入 5.00×10^{-5}mol 强酸 HCl 后，溶液中有等量的 CN^- 被中和生成 HCN，则所得溶液中 HCN 为：8.4×10^{-4}mol+0.5×10^{-4}mol=8.9×10^{-4}mol，CN^- 为：1.6×10^{-4}mol−0.5×10^{-4}mol=1.1×10^{-4}mol。则

$$[H^+]=K_a\frac{[HCN]}{[CN^-]}=(6.2\times10^{-10})\left(\frac{8.9}{1.1}\right)-5.0\times10^{-9} \qquad pH=-\log[H^+]=9-0.70=8.30$$

可见 pH 值下降 8.50−8.30=0.20 个单位。

(c) 当加入 5.00×10^{-5}mol 强碱 NaOH 后，溶液中有等量的 HCN 被中和生成 CN^-，则所得溶液中 HCN 为：8.4×10^{-4}mol−0.5×10^{-4}mol=7.9×10^{-4}mol，CN^- 为：1.6×10^{-4}mol+0.5×10^{-4}mol=2.1×10^{-4}mol。则

1) 表示反对数。——译者注

$$[H^+]=K_a\frac{[HCN]}{[CN^-]}=(6.2\times10^{-10})\left(\frac{7.9}{2.1}\right)=2.3\times10^{-9}\qquad pH=-\log[H^+]=9-0.36=8.64$$

可见 pH 值上升了 8.64−8.50=0.14 个单位。

21.112 在0.050mol/L 氨溶液中加入足够量的 NH_4Cl 使$[NH_4^+]=0.100$,溶液中 OH^- 的浓度为多少?

解

$$NH_3+H_2O\rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{(0.100)x}{(0.050)}=1.8\times10^{-5}\quad 则\quad x=[OH^-]=9.0\times10^{-6}$$

21.113 在溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 $NaC_2H_3O_2$ 的浓度分别为 0.080mol/L 和 0.100mol/L,溶液中 H^+的浓度为多少?

解

$$HC_2H_3O_2+H_2O\rightleftharpoons C_2H_3O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{x(0.100)}{(0.080)}=1.8\times10^{-5}\quad 则\quad x=1.4\times10^{-5}$$

21.114 把 0.100mol/L NaOH 溶液和 0.200mol/L $HC_2H_3O_2$ 溶液各 50mL 相混合,求所得溶液的 pH 值。

解 因酸和碱进行中和反应,则混合溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 $C_2H_3O_2^-$ 的浓度均为 0.0500mol/L。

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}\qquad [H_3O^+]=1.8\times10^{-5}\quad 即\quad pH=4.74$$

21.115 求 0.10mol/L 乙酸溶液的 pH 值。在 50.0mL 此溶液中加入 25.0mL 0.10mol/L 的 NaOH 溶液后,求所得溶液的 pH 值。

解

$$HC_2H_3O_2+H_2O\longrightarrow H_3O^++C_2H_3O_2^-$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

加入 NaOH 溶液前:设$[H_3O^+]=[C_2H_3O_2^-]=x$　　$[HC_2H_3O_2]=0.10-x\approx0.10$

$$\frac{x^2}{0.10}=1.8\times10^{-5}$$

解之得 $x=1.35\times10^{-3}=[H_3O^+]$则　　pH=2.87

加入 NaOH 溶液后:溶液中的乙酸有一半被中和,溶液的总体积为 75.0mL,则有

$$[H_3O^+]=y\qquad [C_2H_3O_2^-]=\frac{(0.050\text{mol/L})(50.0\text{mL})}{(75.0\text{mL})}+y\approx0.033\text{mol/L}$$

$$[HC_2H_3O_2]=\frac{(0.050\text{mol/L})(50.0\text{mL})}{(75.0\text{mL})}-y\approx0.033\text{mol/L}\qquad \frac{y(0.033)}{0.033}=1.8\times10^{-5}=y$$

$$[H_3O^+]=1.8\times10^{-5}\text{mol/L}\quad 即\quad pH=4.74$$

21.116 把 0.300mol/L HCl 溶液和 0.400mol/L NH_3 溶液各 50mL 相混合,求所得溶液的 pH 值。

解 最简便的方法是假设下面的反应进行完全

$$NH_3+HCl\longrightarrow NH_4^++Cl^-$$

混合后溶液的总体积为 100.0mL,NH_3 和 NH_4^+ 的浓度分别为 0.050mol/L 和 0.150mol/L。NH_3 的水解平衡为

$$NH_3+H_2O\rightleftharpoons NH_4^++OH^-\qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$$

设　$[OH^-]=x$　　$[NH_4^+]=x+0.150\approx0.150$　　$[NH_3]=0.050-x\approx0.050$

$$K_b=\frac{(0.150)(x)}{0.050}=1.8\times10^{-5}\quad 则\quad x=6.0\times10^{-6}=[OH^-]$$

$$pOH=-(0.78-6)=5.22\qquad pH=14.00-pOH=8.78$$

21.117 把 0.0200mol/L NaOH 溶液和 0.0400mol/L $HC_2H_3O_2$ 溶液各 50mL 相混合,求所得溶液的 pH 值。

解 1.00mmol OH^- 和 2.00mmol $HC_2H_3O_2$ 反应生成 1.00mmol $C_2H_3O_2^-$,还剩余 1.00mmol $HC_2H_3O_2$,则

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{[H_3O^+](0.100\text{mmol/100mL})}{(0.100\text{mmol/100mL})}=1.8\times10^{-5}$$

$$[H_3O^+]=1.8\times10^{-5} \quad 即 \quad pH=4.74$$

21.118 某溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 $NaC_2H_3O_2$ 的浓度分别为 0.150mol/L 和 0.200mol/L，若在 50.0mL 的此溶液中加入 50.0mL 0.100mol/L HCl 溶液后，求所得溶液的 pH 值。

解☞ 加入 HCl 溶液后，溶液中进行如下反应

$$H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \longrightarrow HC_2H_3O_2 + H_2O$$

则混合溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 $C_2H_3O_2^-$ 的初始浓度分别为 0.125mol/L 和 0.050mol/L，这相当于一个缓冲体系

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

	加入	平衡反应前	平衡反应产生	平衡反应	消耗平衡时
$[H_3O^+]$	5.00	0	x		x
$[C_2H_3O_2^-]$	10.0	0.050	x		0.050
$[HC_2H_3O_2]$	7.50	0.125		x	0.125

$$\frac{x(0.050)}{0.125}=1.8\times10^{-5} \quad 或 \quad [H_3O^+]=x=4.5\times10^{-5} \quad 即 \quad pH=4.35$$

21.119 把 75.0mL 0.100mol/L NaOH 溶液和 50.0mL 0.200mol/L NH_4Cl 溶液相混合，求所得溶液的 pH 值。

解☞ 假设在达到平衡前下面的反应进行完全

$$\underset{10mmol}{NH_4^+} + \underset{7.5mmol}{OH^-} \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

达到平衡前各物质的初始浓度分别为

$$\frac{2.5mmol\ NH_4^+}{125mL}=0.020\ mol/L\ NH_4^+ \qquad \frac{7.5mmol\ NH_3}{125\ mL}=0.060mol/L\ NH_3$$

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[NH_4^+]$	0.020	x		$0.020+x\approx0.020$
$[OH^-]$	0	x		x
$[NH_3]$	0.060		x	$0.060-x\approx0.060$

$$\frac{0.020x}{0.060}=1.8\times10^{-5} \quad 或 \quad [OH^-]=x=5.4\times10^{-5} \quad 即 \quad pOH=4.27 \quad 和 \quad pH=9.73$$

21.120 某溶液中 $HC_2H_3O_2$ 和 $NaC_2H_3O_2$ 的浓度分别为 0.150mol/L 和 0.200mol/L，在 1.0L 此溶液中加入 0.10mol NaOH 后，假设不引起体积的变化，求此溶液的 pH 值。

解☞ $$HC_2H_3O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H_3O^+ \qquad K_a=1.8\times10^{-5}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[HC_2H_3O_2]$	0.05		x	$0.05-x\approx0.05$
$[C_2H_3O_2^-]$	0.30		x	$0.30-x\approx0.30$
$[H_3O^+]$	0	x		x

$$K_a=\frac{(0.30)(x)}{0.05}=1.8\times10^{-5} \quad 或 \quad x=3\times10^{-6} \quad 则 \quad pH=5.5$$

21.121 假设最后所得体积一样，对比把 0.010mol NaOH 固体分别加入到下列各溶液中所造成的影响。(a) 1.0L 1.8×10^{-5}mol/L HCl 溶液 (b) 1.0L 含 $HC_2H_3O_2$ 和 $NaC_2H_3O_2$ 均为 0.10mol 的溶液

解☞ 两溶液中氢离子的初始浓度均为 1.8×10^{-5}mol/L。

(a) 溶液中的 HCl 被完全中和，NaOH 另外剩余 0.010mol−(1.8×10^{-5})mol≈0.010mol。则

$$[OH^-]=0.010\text{mol}/1.0\text{L}=0.010\text{mol/L} \qquad [H^+]=1.0\times10^{-12}\text{mol/L}$$

(b) 所加的 OH^- 首先与溶液中存在的 1.8×10^{-5}mol H_3O^+ 反应，随着反应的进行乙酸的离解平衡向右移动，也即越来越多的乙酸发生离解，直到把所加的碱完全中和。此时溶液相当于 1.0L 含有 0.11mol $NaC_2H_3O_2$ 和 0.09mol $HC_2H_3O_2$ 的溶液，则

	初值	假设与 NaOH 反应完全	平衡时
$[H_3O^+]$			x
$[HC_2H_3O_2]$	0.10	0.09	$0.09-x\approx0.09$
$[C_2H_3O_2^-]$	0.10	0.11	$0.11+x\approx0.11$

$$K_a=\frac{x(0.11)}{(0.09)}=1.8\times10^{-5} \quad 则 \quad x=1.5\times10^{-5}=[H_3O^+]$$

可见当加入 OH^- 的量为 H^+ 的 500 倍时，H^+ 的浓度只下降了 1/6，此缓冲溶液中 H^+ 的浓度基本为常数。但当加入同样量的碱于非缓冲溶液 HCl 中时，H^+ 的浓度改变了近 1.8×10^7 倍。

21.122 把0.050mol甲酸和0.060mol 甲酸钠溶于水中制成1.0L 的缓冲溶液，已知甲酸的 $K_a=1.80\times10^{-4}$。(a) 求此溶液的 pH 值。(b) 如溶液稀释到 10 倍，则 pH 值为多少？(c) 如把(b) 中的溶液再稀释 10 倍，则 pH 值为多少？

解 $HCHO_2+H_2O \rightleftharpoons CHO_2^-+H_3O^+ \qquad K_a=\frac{[CHO_2^-][H_3O^+]}{[HCHO_2]}=1.80\times10^{-4}$

(a) $K_a=\frac{(0.060+x)x}{0.050-x}=1.80\times10^{-4} \qquad x=1.5\times10^{-4} \quad pH=3.83$

(b) $K_a=\frac{(0.0060+x)x}{0.0050-x}=1.80\times10^{-4} \qquad x=1.4\times10^{-4} \quad pH=3.85$

(c) $K_a=\frac{(0.00060+x)x}{(0.00050-x)}=1.80\times10^{-4} \qquad x=1.02\times10^{-4} \quad pH=3.99$

21.123 已知咪唑的 $K_b=9.8\times10^{-8}$，(a) 要制备 100mL pH=7.00 的缓冲溶液需加入 0.0200mol/L HCl 溶液和 0.0200mol/L 咪唑溶液各多少？(b) 如把所得缓冲溶液稀释到 1.0L，则溶液的 pH 值为多少？

解 用 B 表示碱

$$B+H_2O \rightleftharpoons BH^++OH^- \qquad K_b=\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}=9.8\times10^{-8}$$

(a) 当 pH=7.00 时

$$\frac{[BH^+]}{[B]}=\frac{9.8\times10^{-8}}{1.0\times10^{-7}}=0.98$$

达到平衡时$[BH^+]$与[B]比例为 0.98mol∶1mol，需用 B 的初始量为 1.98mol。因为溶液中酸和碱的浓度相等，每 1.98mL B 需加入 0.98mL HCl。设没有反应的 B 的体积为 x，则

$$0.98x+1.98x=100\text{mL} \quad 即 \quad x=33.8\text{mL}$$

$$所需 HCl 溶液的体积=0.98x=0.98(33.8\text{mL})=33.1\text{mL}$$

$$所需咪唑溶液的体积=1.98(33.8\text{mL})=66.9\text{mL}$$

(b) 稀释后溶液中共轭酸与碱的比例不变，则溶液中氢氧根离子的浓度和 pH 值都不变。

21.124 把 0.20mol/L HA 溶液和 NaA 溶液各 50mL 相混合，要使所得缓冲溶液的 pH=4.00，NaA 溶液的浓度应为多少？

解

$$HA+H_2O \longrightarrow A^-+H_3O^+$$

两溶液混合后各物质的初始浓度均减半，则

$$K_a=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}=\frac{x(1.0\times10^{-4})}{(0.10)}=1.0\times10^{-5} \quad 则 \quad x=1.0\times10^{-2}\ \text{mol/L}$$

NaA 溶液的浓度应为 2.0×10^{-2}mol/L。

21.125 把 0.0200mol 丙酸和 0.015mol 丙酸钠溶于水中制成 1.00L 的缓冲溶液。(a) 求此缓冲溶液的 pH 值；(b) 如在 10mL 此缓冲溶液中加入 1.0×10^{-5}mol HCl，则溶液的 pH 值有何变化？(c) 如在 10mL 此缓冲溶液中加入 1.0×10^{-5}mol NaOH，则溶液

的 pH 值有何变化？已知丙酸的 $K_a=1.34\times10^{-5}$。

解答

$$HC_3H_5O_2+H_2O \rightleftharpoons C_3H_5O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[C_3H_5O_2^-][H_3O^+]}{[HC_3H_5O_2]}=1.34\times10^{-5}$$

(a) $K_a=\frac{0.0150[H_3O^+]}{0.0200}=1.34\times10^{-5}$ 则 $[H_3O^+]=1.79\times10^{-5}$ $pH=4.748$

(b) 在 10mL 此缓冲溶液中加入 1.0×10^{-5}mol HCl 后溶液中 $C_3H_5O_2^-$ 和 $HC_3H_5O_2$ 的浓度分别变为 0.0140mol/L 和 0.0210mol/L

$K_a=\frac{0.0140[H_3O^+]}{0.0210}=1.34\times10^{-5}$ 则 $[H_3O^+]=2.01\times10^{-5}$ $pH=4.697$

$$\Delta pH=-0.051$$

(c) 在 10mL 此缓冲溶液中加入 1.0×10^{-5}mol NaOH 后溶液中 $C_3H_5O_2^-$ 和 $HC_3H_5O_2$ 的浓度分别变为 0.0160mol/L 和 0.0190mol/L

$K_a=\frac{0.0160[H_3O^+]}{0.0190}=1.34\times10^{-5}$ 则 $[H_3O^+]=1.59\times10^{-5}$ $pH=4.799$

$$\Delta pH=+0.051$$

21.126 在 1.0L NH_3 和 NH_4Cl 的浓度均为 0.100mol/L 的溶液中加入多少摩尔 NaOH 而不使溶液的 pOH 值变化超过 1.00？假设体积不变化。

解答 $K_b=1.8\times10^{-5}$ 则 $pK_b=4.75$ $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}=1.00$

$$pOH=pK_b+\log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}=4.75+0.00=4.75$$

已知初始时 pOH=4.75，加入 NaOH 溶液后 pOH 不能小于 3.75。

$$pOH=3.75=4.75+\log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}=-1.00 \quad 则 \quad \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}=0.10$$

因此可加入 NaOH 直到 $[NH_4^+]$ 与 $[NH_3]$ 比为 0.10，初始时 $[NH_4^+]+[NH_3]=0.200$。虽然 NH_4^+ 与 OH^- 反应转化成 NH_3，但 $[NH_4^+]$ 与 $[NH_3]$ 的总和不变，则

$$[NH_4^+]+[NH_3]=0.200 \qquad [NH_4^+]=0.10[NH_3]$$

$0.10[NH_3]+[NH_3]=0.200$ 则 $[NH_3]=0.182$ mol/L $[NH_4^+]=0.018$ mol/L

假设体积不变，则使溶液的 pOH 值变化不超过 1.00 时所加入的 NaOH 应为 0.100−0.018=0.082mol。

21.127 查表 21.1，选择 pH=4.00 的缓冲体系。并说明你如何用 0.10mol/L 的各共轭酸碱溶液制备 1L 此缓冲溶液。哪些实际因素影响你的选择？

解答 乙酸：$K_a=1.8\times10^{-5}$ $pK_a=4.75$

亚硝酸：$K_a=4.5\times10^{-4}$，$pK_a=3.35$。

用两种酸都可以制备 pH=4.00 的缓冲体系。但亚硝酸易发生氧化还原反应，因此没有实际用途。对于乙酸

$$pH=4.00=4.75+\log\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$\log\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=4.00-4.75=-0.75 \quad 则 \quad \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=0.18$$

因为制备 1.0L 此缓冲溶液用的共轭碱和酸溶液的浓度都是 0.10mol/L，则其体积比为 0.18：1.00。设所需乙酸钠溶液的体积为 x，则所需乙酸溶液的体积为 $1.00-x$。

代入上式得：$x/(1.00-x)=0.18$ 解之得 $x=0.15$L $1.00-x=0.85$L。

则所需乙酸钠和乙酸溶液的体积分别为 0.15L 和 0.85L。

21.128 已知在 0.200mol/L 二氯乙酸溶液中二氯乙酸钠的浓度为 0.100mol/L，求溶液中 H^+ 的浓度为多少？

解答

$$HC_2HCl_2O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2HCl_2O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2HCl_2O_2^-]}{[HC_2HCl_2O_2]}=5.0\times10^{-2}$$

设$[H_3O^+]=x$

$$\frac{(0.100+x)x}{(0.200-x)}=0.050$$

解之得　$x=0.050\ mol/L$

21.129　要使H^+的浓度降为0.030mol/L,需在1L浓度0.100mol/L的二氯乙酸溶液中加入多少二氯乙酸钠固体？忽略溶液中加入盐后的体积变化。

解☞

$$HC_2HCl_2O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2HCl_2O_2^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2HCl_2O_2^-]}{[HC_2HCl_2O_2]}=5.0\times10^{-2}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[HC_2HCl_2O_2]$	0.100		0.030	0.070
$[C_2HCl_2O_2^-]$	x	0.030		$x+0.030$
$[H_3O^+]$	0	0.030		0.030

$$\frac{(x+0.030)(0.030)}{0.070}=0.050 \quad 则 \quad x=0.087\ mol/L$$

$$(1.0\ L)\ (0.087\ mol/L)=0.087\ mol$$

21.130　求在1.0L含有0.100mol $HC_2H_3O_2$,0.130mol $NaC_2H_3O_2$和(a) 0.090mol NaOH,(b) 0.090mol HCl的溶液中的pH值分别为多少？

解☞　(a) 此溶液相当于1.0L含有0.010mol $HC_2H_3O_2$和0.220mol $NaC_2H_3O_2$的溶液,则

$$HC_2H_3O_2+H_2O \longrightarrow H_3O^+ +C_2H_3O_2^-$$

$$K_a=\frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}=\frac{(0.220)[H_3O^+]}{(0.010)}$$

$$[H_3O^+]=8.2\times10^{-7} \quad 即 \quad pH=6.09$$

(b) 此溶液相当于1.0L含有0.190mol $HC_2H_3O_2$和0.040mol $C_2H_3O_2^-$的溶液,则

$$K_a=\frac{(0.040)[H_3O^+]}{(0.190)}=1.8\times10^{-5} \qquad [H_3O^+]=8.6\times10^{-5} \quad 即 \quad pH=4.07$$

21.131　要制备1.0L $HC_2H_3O_2$浓度为0.200mol/L及pH=4.00的缓冲溶液,需要多少克$NaC_2H_3O_2$固体和多少毫升的5.00mol/L $HC_2H_3O_2$溶液？

解☞

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

因为$[HC_2H_3O_2]=0.200mol/L$　　pH=4.00,　即$[H_3O^+]=1.00\times10^{-4}$　　则

$$[C_2H_3O_2^-]=\frac{(1.8\times10^{-5})(0.200)}{1.0\times10^{-4}}=0.036mol/L$$

所以要制备1.0L此缓冲溶液,需要$HC_2H_3O_2$和$NaC_2H_3O_2$分别为0.200mol和0.036mol,也即

$$(0.20\ mol\ HC_2H_3O_2)\left(\frac{1.00L}{5.00mol}\right)=0.040L=40mL\ HC_2H_3O_2$$

$$(0.036\ mol\ NaC_2H_3O_2)\left(\frac{82.0g}{mol}\right)=2.95g\ NaC_2H_3O_2$$

21.5　水解平衡

有时是因为水解,离子与水反应生成酸或者碱,此反应的平衡常数可以表示成K_h。不过这些离子也可看成是质子酸或碱,在有的书上其平衡常数表示为K_a或K_b。因为这些平衡常数很容易从酸或碱的K_a或K_b求得,所以就没有列出来。

21.132　解释为什么NH_4Cl溶液呈现出酸性？

解☞　因为铵根离子在水中发生部分水解如下生成H_3O^+,而Cl^-是一种非常弱的碱,不发生水解。

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

21.133 求0.200mol/L NH_4Cl溶液的pH值。

解 Cl^-作为强酸的共轭碱,不与水发生反应;但NH_4^+作为NH_3的共轭酸,与水发生反应如下

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_h = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

设$[H_3O^+]=x$ $[NH_3]=x$ $[NH_4^+]=0.200-x\approx 0.200$ 则

$$K_h = \frac{x^2}{0.200} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

解之得 $x=1.1\times10^{-5}=[H_3O^+]$ 则 pH=4.96

所以NH_4Cl溶液呈酸性。

21.134 求0.010mol/L $NaC_2H_3O_2$溶液的$[OH^-]$值。

解

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \longrightarrow HC_2H_3O_2 + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{x^2}{0.010} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} \quad 则 \quad x=2.4\times10^{-6}mol/L=[OH^-]$$

21.135 若要求1.00L下列各溶液的pH值,需要用哪个平衡常数或平衡常数比值?

(a) KOH (b) NH_3 (c) $HC_2H_3O_2$ (d) $HC_2H_3O_2+NaC_2H_3O_2$ (e) $KC_2H_3O_2$ (f) 0.10mol $HC_2H_3O_2$+0.050mol NaOH (g) H_2S (h) 0.10mol NH_4Cl+0.050 mol NaOH (i)0.10mol $HC_2H_3O_2$+0.10mol NaOH

解 (a) K_w (b) K_b和K_w (c) K_a (d) K_a (e) $K_h=K_w/K_a$ (f) K_a(此溶液相当于0.05mol $HC_2H_3O_2$+0.05mol $NaC_2H_3O_2$) (g) K_1 (h) K_b和K_w(反应$NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3$使$NH_3$与过量的$NH_4^+$形成缓冲溶液) (i) $K_h=K_w/K_a$(中和后溶液相当于$NaC_2H_3O_2$溶液)。

21.136 下列五种弱酸,哪一种弱酸的盐最易水解?

(a) HA: $K_a=1\times10^{-8}$ (b) HB: $K_a=2\times10^{-6}$ (c) HC: $K_a=3\times10^{-8}$

(d) HD: $K_a=4\times10^{-10}$ (e) HE: $K_a=1\times10^{-7}$

解 (d) $K_b=K_w/K_a$,因为K_a值越小K_b值越大,也即越易水解。

21.137 求0.10mol/L NH_4NO_3溶液的pH值。

解

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{0.10} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} \quad 则 \quad x^2 = \frac{1.0\times10^{-10}}{1.8} = 0.55\times10^{-10}$$

$$[H_3O^+]=x=0.74\times10^{-5}=7.4\times10^{-6} \quad 即 \quad pH=5.13$$

21.138 从表21.1中选择一非强酸和一非强碱,使二者等物质的量混合后溶液的pH值最接近于7。

解 $HC_2H_3O_2$和NH_3,其K均等于1.8×10^{-5}。

21.139 求在0.01mol/L NH_4Cl溶液中NH_4Cl的水解度。

解 $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.00\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$

从此反应方程式可知溶液中的NH_3和H^+是等量的,设$[NH_3]=[H^+]=x$,则

$$[NH_4^+]=0.0100-x\approx0.0100$$

$$K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad 即 \quad 5.6\times10^{-10} = \frac{x^2}{0.0100}$$

解之得 $x=2.4\times10^{-6}$

验证:x与0.0100相比很小,故可忽略。

则NH_4Cl的水解度$=\frac{2.4\times10^{-6}mol/L}{0.0100mol/L}=2.4\times10^{-4}=0.024\%$

21.140 求1.00mol/L NaOCN溶液的$[OH^-]$值。

解 $$OCN^- + H_2O \rightleftharpoons HOCN + OH$$

$$K_h = \frac{[OH^-][HOCN]}{[OCN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00\times10^{-14}}{3.3\times10^{-4}} = 3.0\times10^{-11}$$

因为 OH^- 和 HOCN 均为 OCN^- 水解的产物，则在溶液中其浓度必然相等，设 $[OH^-]=[HOCN]=x$，则

$$[OCN^-]=1.00-x\approx1.00 \qquad K_h=1.0\times10^{-9}=\frac{x^2}{1.00} \qquad 则\ x=[OH^-]=5.5\times10^{-6}$$

验证：x 与 1.00 相比很小，故可忽略。

21.141 已知 Zn^{2+} 的酸的离解（水解）常数 $K_a=1.0\times10^{-9}$，则(a) 求 0.0010mol/L $ZnCl_2$ 溶液的 pH 值，(b) 求碱 $Zn(OH)^+$ 的离解常数。

解 (a) $Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H^+ \qquad K_a = \frac{[Zn(OH)^+][H^+]}{[Zn^{2+}]} = 1.0\times10^{-9}$

设 $x=[Zn(OH)^+]=[H^+]$　　则　$[Zn^{2+}]=0.0010-x\approx0.0010$

$$\frac{x^2}{0.0010}=1.0\times10^{-9} \quad 则 \quad x=[H^+]=1.0\times10^{-6}$$

$$pH=-\log(1.0\times10^{-6})=-\log10^{-6}=+6.0$$

验证：x 与 0.0010 相比很小，故可忽略。

(b) Zn^{2+} 是碱 $Zn(OH)^+$ 的共轭酸，则碱 $Zn(OH)^+$ 的离解方程式为

$$Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a(Zn^{2+})} = \frac{1.00\times10^{-14}}{1.0\times10^{-9}} = 1.0\times10^{-5}$$

21.142 把浓度均为 0.400mol/L 的 HCl 溶液和 NH_3 溶液各 100.0mL 相混合，求所得溶液的 pH 值。

解 所得溶液为 200.0mL 浓度为 0.200mol/L 的 NH_4Cl 溶液，其水解反应如下

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+ \qquad K=\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}=\frac{K_w}{K_b}=5.6\times10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{0.200-x}\approx\frac{x^2}{0.200}=5.6\times10^{-10} \quad 解之得 \quad x=[H_3O^+]=1.1\times10^{-5} \quad 则 \quad pH=4.96$$

21.143 (a) 求 0.0100mol/L $C_6H_5NH_2$ 溶液中的 $[OH^-]$ 值为多少？已知 $K_b=4.0\times10^{-10}$。
(b) 求 0.0100mol/L 氢氯酸苯胺溶液（含有 $C_6H_5NH_3^+$）中的 $[OH^-]$ 值为多少？

解 (a) $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$

$$K_b=\frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}=\frac{x^2}{0.0100}=4.0\times10^{-10} \quad 即 \quad x^2=4.0\times10^{-12}$$

则　$x=2.0\times10^{-6}$mol/L

(b) $C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+$

$$K_h=\frac{[C_6H_5NH_2][H_3O^+]}{[C_6H_5NH_3^+]}=\frac{K_w}{K_b}=\frac{x^2}{0.0100}=2.5\times10^{-5}$$

$x^2=2.5\times10^{-7}$　即　$x=5.0\times10^{-4}$mol/L$=[H_3O^+]$

则　$[OH^-]=\frac{1.0\times10^{-14}}{5.0\times10^{-4}}=2.0\times10^{-11}$mol/L

21.144 求 0.0100mol/L KCN 溶液中 CN^- 的水解百分率。

解 $$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_h=\frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}=\frac{K_w}{K_a}=\frac{1.0\times10^{-14}}{6.2\times10^{-10}}=\frac{x^2}{0.0100}=1.6\times10^{-5}$$

解之得　$x=4.0\times10^{-4}$mol/L

$$CN^-的水解百分率=\left(\frac{4.0\times10^{-4}}{0.0100}\right)\times100\%=4.0\%$$

21.145 下列哪组溶液混合时其 pH>7？

(a) 0.1mol/L HCl+0.2mol/L NaCl

(b) 100mL 0.2mol/L H_2SO_4+100mL 0.3mol/L NaOH

(c) 100mL 0.1mol/L $HC_2H_3O_2$+100mL 0.1mol/L KOH

(d) 50mL 0.1mol/L HCl+50mL 0.1mol/L $NaC_2H_3O_2$

(e) 25mL 0.1mol/L HNO_3+25mL 0.1mol/L NH_3

解答 是(c)。在(a)中NaCl对pH值没有影响;在(b)中H_2SO_4完全中和需NaOH的浓度为0.40mol/L;在(c)中生成了弱碱$C_2H_3O_2^-$;在(d)中生成了弱酸;在(e)中NH_4NO_3水解生成H_3O^+。

21.146 已知N_2H_4的$K_b=9.6\times10^{-7}$,则求在0.100mol/L N_2H_5Cl溶液中N_2H_5Cl的水解百分率。

解答
$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_4 + H_3O^+$$
$$K_h=\frac{[N_2H_4][H_3O^+]}{[N_2H_5^+]}=\frac{K_w}{K_b}=\frac{1.0\times10^{-14}}{9.6\times10^{-7}}=\frac{x^2}{0.100}=1.04\times10^{-8} \quad 则 \quad x=3.2\times10^{-5}$$
$$水解百分率=\frac{3.2\times10^{-5}}{0.100}\times100\%=0.032\%$$

21.147 已知0.25mol/L $C_5H_5NH^+Cl^-$溶液的pH=2.89,则求C_5H_5N的K_b值。

解答
$$C_5H_5NH^+ + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5N + H_3O^+$$
$$pH=2.89 \quad [H_3O^+]=1.3\times10^{-3} \quad K_h=\frac{[C_5H_5N][H_3O^+]}{[C_5H_5NH^+]}=\frac{(1.3\times10^{-3})^2}{0.25}=6.6\times10^{-6}$$
$$K_b=\frac{K_w}{K_h}=\frac{1.0\times10^{-14}}{6.6\times10^{-6}}=1.5\times10^{-9}$$

21.148 已知Fe^{3+}水解为$Fe(OH)^{2+}$和H^+的酸离解常数$K_a=6.5\times10^{-3}$,则要使三价铁离子稀溶液中至少有95%的铁以Fe^{3+}离子的形式存在,需控制pH值最大为多少?

解答
$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H_3O^+$$
$$K=\frac{[Fe(OH)^{2+}][H_3O^+]}{[Fe^{3+}]}=\frac{(0.050)[H_3O^+]}{0.95}=6.5\times10^{-3} \quad [H_3O^+]=0.12mol/L$$

即 pH=0.91

21.149 已知0.010mol/L $PuO_2(NO_3)_2$溶液的pH=3.80,求PuO_2^{2+}的K_h和PuO_2OH^+的K_b各为多少?

解答
$$PuO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PuO_2(OH)^+ + H_3O^+$$
$$[H_3O^+]=10^{-3.80}=1.6\times10^{-4}$$
$$K_h=\frac{(1.6\times10^{-4})^2}{0.010}=2.6\times10^{-6} \qquad K_b=\frac{K_w}{K_h}=\frac{1.0\times10^{-14}}{2.6\times10^{-6}}=3.8\times10^{-9}$$

21.150 求0.001mol/L $NaOC_6H_5$溶液中的pH值,已知$K_a=1.05\times10^{-10}$。

解答
$$C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons HC_6H_5O + OH^-$$
$$K_h=\frac{[HC_6H_5O][OH^-]}{[C_6H_5O^-]}=\frac{K_w}{K_a}=\frac{x^2}{(1.0\times10^{-3})-x}=1.0\times10^{-4}$$
$$x^2+1.0\times10^{-4}x-1.0\times10^{-7}=0 \quad 则 \quad x=2.7\times10^{-4}mol/L=[OH^-]$$
$$pOH=3.57 \qquad pH=14.00-pOH=10.43$$

21.151 求0.0100mol/L $NH_4C_2H_3O_2$溶液中的pH值和$NH_4C_2H_3O_2$的水解百分率。

解答 在此题中阴阳离子都发生水解

对于NH_4^+
$$K_h=\frac{K_w}{K_b(NH_3)}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}}=5.6\times10^{-10}$$

对于$C_2H_3O_2^-$
$$K_h=\frac{K_w}{K_a(HC_2H_3O_2)}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}}=5.6\times10^{-10}$$

碰巧两种离子的水解常数相等,则水解产生的H^+和OH^-也必然相等,故溶液为中性,也即pH=7.00。

对于NH_4^+的水解
$$\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=K_h=5.6\times10^{-10}$$

设$[NH_3]=x$,$[NH_4^+]=0.0100-x$,则

$$\frac{x(1.00\times10^{-7})}{0.0100-x}=5.6\times10^{-10}$$

解之得 $x=5.6\times10^{-5}$

$$NH_4^+\text{ 的水解百分率}=\frac{5.6\times10^{-5}}{0.0100}\times100\%=0.56\%$$

同样 $C_2H_3O_2^-$ 的水解百分率也为0.56%。

与21.139题的结果相比较可知在有能够水解的阴离子存在的情况下 NH_4^+ 的水解百分率要大些。这是因为其水解产物 H^+ 和 OH^- 相互中和，从而使两种物质的水解程度都增大。

21.152 求0.100mol/L NH_4OCN 溶液的pH值。

解 同21.151题一样阴阳离子都发生水解，但 NH_3 是弱碱而KOCN是弱酸，NH_4^+ 比 OCN^- 更易水解，则溶液中的pH值必然小于7。溶液中 NH_4^+ 和 OCN^- 的浓度必然不相同，可近似地假设[NH_3]和[HOCN]相等。则设[NH_3]=[HOCN]=x，[NH_4^+]=[OCN^-]=0.100−x，则

对于 NH_4^+ $$K_h=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=\frac{K_w}{K_b}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}}=5.6\times10^{-10}$$

$$[H^+]=(5.6\times10^{-10})\left(\frac{0.100-x}{x}\right) \quad (1)$$

对于 OCN^- $$K_h=\frac{[HOCN][OH^-]}{[OCN^-]}=\frac{K_w}{K_a}=\frac{1.00\times10^{-14}}{3.3\times10^{-4}}=3.0\times10^{-11}$$

$$[OH^-]=(3.0\times10^{-11})\left(\frac{0.100-x}{x}\right) \quad (2)$$

(1)式除以(2)式得

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]}=\frac{5.6\times10^{-10}}{3.3\times10^{-11}}=17 \quad (3)$$

同时 $$[H^+][OH^-]=K_w=1.00\times10^{-14} \quad (4)$$

(3)式乘以(4)式得

$$[H^+]^2=17\times10^{-14} \quad 则 \quad [H^+]=4.1\times10^{-7} \quad 即 \quad pH=-\log[H^+]=6.39$$

验证：如果[H^+]和[OH^-]与别的离子相比都很小，那么我们假设[NH_4^+]=[OCN^-]就是合理的，由(1)式可得 NH_4^+ 或 OCN^- 的水解量为

$$x=\frac{(5.6\times10^{-10})(0.100-x)}{[H^+]}=\frac{(5.6\times10^{-10})(0.100-x)}{4.2\times10^{-7}}\approx1.4\times10^{-4}$$

可见[H^+]和[OH^-]与 x 相比很小可忽略，故原假设是合理的。

21.153 把0.150mol $NH_4C_2H_3O_2$ 溶于水中制成1.0L的溶液，求所得溶液中 NH_3 的浓度为多少？

解 因为构成盐的酸根和碱根的强度相同(1.8×10^{-5})，则溶液中的pH值为7.0，又知任何时候都有[NH_3]+[NH_4^+]=0.150。设[NH_3]=x，则[NH_4^+]=0.150−x

$$NH_4^++H_2O\longrightarrow NH_3+H_3O^+$$

$$K_h=\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}}=\frac{x(1.0\times10^{-7})}{(0.150-x)}=5.6\times10^{-10}$$

解之得 $x=8.3\times10^{-4}$=[NH_3]

21.6 多元酸和碱

21.154 求在0.1mol/L H_2S 溶液中 H_3O^+ 和 S^{2-} 的浓度为多少？

解 只有第二步离解才会产生 S^{2-}，但其对 H_3O^+ 和 HS^- 的浓度影响都不大，可由 K_1 来求[H_3O^+]和[HS^-]的值

$$K_1=\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-7}$$

设[H_3O^+]=x，则[HS^-]=x，[H_2S]=0.100−x≈0.100

$$\frac{x^2}{0.100}=1.0\times10^{-7}$$

解之得 $x=1.0\times10^{-4}$=[H_3O^+]=[HS^-]

则由[H_3O^+]，[HS^-]和 K_2 的值可求得 S^{2-} 的浓度

$$K_2=\frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=1.0\times10^{-14}\quad 则\quad [H_3O^+]=[HS^-]=1.0\times10^{-4}$$

$$K_2=\frac{(1.0\times10^{-4})[S^{2-}]}{(1.0\times10^{-4})}=1.0\times10^{-14}\quad 则\quad [S^{2-}]=1.0\times10^{-14}$$

第二步离解产生的 H_3O^+ 和消耗的 HS^- 均等于所产生 S^{2-} 的量，与第一步离解时产生的 H_3O^+ 和 HS^- 相比很小。正如前面所述，第二步离解对 H_3O^+ 和 HS^- 的浓度影响不大。

21.155 在 H_2S 的饱和溶液中加入足量的HCl，使溶液中的$[H^+]=2\times10^{-4}$，求溶液中 S^{2-} 的浓度为多少？

解答
$$K_1K_2=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=\frac{(2\times10^{-4})^2[S^{2-}]}{0.10}=1.0\times10^{-21}$$

则
$$[S^{2-}]=\frac{1.0\times10^{-22}}{4\times10^{-8}}=2.5\times10^{-15}$$

警告：除非有独立的方法求$[H^+]$或$[S^{2-}]$，否则不要用形如 K_1K_2 的方程。

21.156 求 $H_2PO_4^-$，HPO_4^{2-}，PO_4^{3-} 分别与水反应的平衡常数值，比较 $H_2PO_4^-$ 与水反应的两个平衡常数值的相对大小，由此推断 $H_2PO_4^-$ 与 HPO_4^{2-} 的水溶液分别呈酸性还是碱性。

解答
$$H_2PO_4^-+H_2O\rightleftharpoons H_3PO_4+OH^-\qquad K_h=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.0\times10^{-14}}{7.1\times10^{-3}}=1.4\times10^{-12}$$

$$HPO_4^{2-}+H_2O\rightleftharpoons H_2PO_4^-+OH^-\qquad K_h'=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{6.3\times10^{-8}}=1.6\times10^{-7}$$

$$PO_4^{3-}+H_2O\rightleftharpoons HPO_4^{2-}+OH^-\qquad K_h''=\frac{K_w}{K_3}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.5\times10^{-13}}=2.2\times10^{-2}$$

$H_2PO_4^-$ 与水反应生成 HPO_4^{2-} 和 H_3O^+ 的平衡常数值为 6.3×10^{-8}，生成 H_3PO_4 和 OH^- 的平衡常数值为 1.4×10^{-12}，则其溶液为酸性；由 HPO_4^{2-} 的两个平衡常数值($K_a=4.5\times10^{-13}$，$K_b=1.6\times10^{-7}$)可知其溶液为碱性。

21.157 求在 0.0100mol/L H_3PO_4 溶液中 H^+，$H_2PO_4^-$，HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度值分别为多少？

解答 先假设 H^+ 主要来自于第一步的离解，且各级阴离子的浓度不受下一级电离的影响。已知

$$H_3PO_4\rightleftharpoons H^++H_2PO_4^-\qquad K_1=7.1\times10^{-3}$$

设$[H^+]=[H_2PO_4^-]=x$，则$[H_3PO_4]=0.0100-x$，得

$$\frac{x^2}{0.0100-x}=7.1\times10^{-3}$$

解之得　$x=0.0056$

再用所得的$[H^+]$和$[H_2PO_4^-]$的值求$[HPO_4^{2-}]$

$$H_2PO_4^-\rightleftharpoons H^++HPO_4^{2-}\qquad K_2=6.3\times10^{-8}$$

$$[HPO_4^{2-}]=\frac{K_2[H_2PO_4^-]}{[H^+]}=\frac{(6.3\times10^{-8})(0.0056)}{0.0056}=6.3\times10^{-8}$$

验证：第二步离解与第一步相比$[(6.3\times10^{-8})/(5.6\times10^{-3})]$可忽略不计。

再用所得的$[H^+]$和$[HPO_4^{2-}]$的值求$[PO_4^{3-}]$

$$HPO_4^{2-}\rightleftharpoons H^++PO_4^{3-}\qquad K_3=4.5\times10^{-13}$$

$$[PO_4^{3-}]=\frac{K_3[HPO_4^{2-}]}{[H^+]}=\frac{(4.5\times10^{-13})(6.3\times10^{-8})}{5.6\times10^{-3}}=5.1\times10^{-18}$$

验证：第三步离解与第二步相比$[(5.1\times10^{-18})/(6.3\times10^{-8})]$可忽略不计。

21.158 求 0.10mol/L Na_2HPO_4 溶液的 pH 值，可运用假设和近似。

解答
$$HPO_4^{2-}+H_2O\rightleftharpoons H_2PO_4^-+OH^-$$

$$K_h=\frac{1.0\times10^{-14}}{6.3\times10^{-8}}=1.6\times10^{-7}$$

(因为 K_3 很小，则第三级离解可忽略。)

$$K_h=\frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]}=\frac{x^2}{0.10-x}\approx\frac{x^2}{0.10}=1.6\times10^{-7}$$

解之得 $x=[OH^-]=1.26\times10^{-4}$

则 $pOH=3.90\quad pH=10.10$

21.159 求 0.10mol/L H_2S 溶液中的 H^+ 的浓度值为多少?

解 大部分的 H^+ 来自于 H_2S 的第一步离解　$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$

设 $[H^+]=[HS^-]=x$　则 $[H_2S]=0.10-x\approx0.10$

$$K_1=\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}\quad 即\quad \frac{x^2}{0.10}=1.0\times10^{-7}$$

解之得 $x=1.0\times10^{-4}$

验证:(1)x 与 0.10 相比很小,故可忽略。(2)由上面的 $[H^+]$ 和 $[HS^-]$ 的值可得第二步离解的程度

$$[S^{2-}]=\frac{K_2[HS^-]}{[H^+]}=\frac{(1.0\times10^{-14})(1.0\times10^{-4})}{1.0\times10^{-4}}=1.0\times10^{-14}$$

可见第二步离解程度很小,对第一步离解中产生的 HS^- 和 H^+ 的浓度基本上没有影响。一般来说,当第二步的离解不到5%时,可认为其产生的共轭碱的浓度等于 K_2 的值。

21.160 求下列各溶液中的 $C_8H_4O_4^{2-}$ 的浓度值为多少? (a) 0.010mol/L $H_2C_8H_4O_4$ 溶液, (b) $H_2C_8H_4O_4$ 和 HCl 的浓度分别为 0.010mol/L 和 0.020mol/L 的溶液。已知 $H_2C_8H_4O_4$ 的各级离解常数为

$$H_2C_8H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_8H_4O_4^- \qquad K_1=1.1\times10^{-3}$$

$$HC_8H_4O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_8H_4O_4^{2-} \qquad K_2=3.9\times10^{-6}$$

解 (a) 如果不发生第二步离解,则可由 K_1 求 $[H^+]$ 得

$$\frac{x^2}{0.010-x}=1.1\times10^{-3}$$

解之得 $x=[H^+]=[HC_8H_4O_4^-]=2.8\times10^{-3}$

假设第二步离解对 $HC_8H_4O_4^-$ 和 H^+ 的浓度基本上没有影响,则

$$[C_8H_4O_4^{2-}]=\frac{K_2[HC_8H_4O_4^-]}{[H^+]}=\frac{(3.9\times10^{-6})(2.8\times10^{-3})}{2.8\times10^{-3}}=3.9\times10^{-6}$$

验证:第二步与第一步离解的比为

$$\frac{3.9\times10^{-6}}{2.8\times10^{-3}}=1.4\times10^{-3}=0.14\%$$

可见原假设是合理的。

(b) 可认为溶液中的 H^+ 基本上是由 HCl 电离产生的,且因为其抑制 $H_2C_8H_4O_4$ 的离解,可认为 $[H_2C_8H_4O_4]=0.010$。则得

$$\frac{[H^+]^2[C_8H_4O_4^{2-}]}{[H_2C_8H_4O_4]}=K_1K_2=(1.1\times10^{-3})(3.9\times10^{-6})=4.3\times10^{-9}$$

$$[C_8H_4O_4^{2-}]=\frac{(4.3\times10^{-9})[H_2C_8H_4O_4]}{[H^+]^2}=\frac{(4.3\times10^{-9})(0.010)}{(0.020)^2}=1.1\times10^{-7}$$

验证:代入第一步离解方程式中得

$$[HC_8H_4O_4^-]=\frac{K_1[H_2C_8H_4O_4]}{[H^+]}=\frac{(1.1\times10^{-3})(0.010)}{0.020}=6\times10^{-4}$$

可见 $H_2C_8H_4O_4$ 第一步离解产生的 H^+ 为 6×10^{-4}mol/L,不足 HCl 离解量的 10%,而第二步离解的量更少,所以原假设是合理的。

21.161 溶液中 H_2S 和 HCl 的浓度分别为 0.050mol/L 和 0.0100mol/L,求此溶液中 S^{2-} 的浓度值为多少?

解 在此溶液中 HCl 抑制 H_2S 和 HS^- 的离解,则

$$[H_3O^+]=0.0100\text{mol/L}$$

$$K_1=\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}=\frac{(0.0100)[HS^-]}{0.050}=1.0\times10^{-7}\quad 则\quad [HS^-]=5.0\times10^{-7}\text{mol/L}$$

$$K_2=\frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=\frac{(0.0100)[S^{2-}]}{5.0\times10^{-7}}=1.0\times10^{-14}\quad 则\quad [S^{2-}]=5.0\times10^{-19}\text{mol/L}$$

21.162 已知 $H_2C_2O_4$ 的 K_1 和 K_2 分别为 5.6×10^{-2} 和 5.4×10^{-5},求在 0.0050mol/L

$Na_2C_2O_4$ 溶液中$[OH^-]$的值为多少?

解 $C_2O_4^{2-}$ 的水解抑制 $HC_2O_4^-$ 的水解,则

$$C_2O_4^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$$

$$K_h=\frac{[HC_2O_4^-][OH^-]}{[C_2O_4^{2-}]}=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{5.4\times10^{-5}}=\frac{x^2}{0.0050}=1.85\times10^{-10} \quad 则 \quad x=9.6\times10^{-7}\text{mol/L}$$

21.163 把 0.100mol H_2S 和 0.300mol HCl 溶于水中制成 1.0L 的溶液,求此溶液中 S^{2-} 的浓度值为多少?

解
$$H_2S+H_2O\xrightarrow{1}HS^-+H_3O^+ \qquad HS^-+H_2O\xrightarrow{2}S^{2-}+H_3O^+$$

$$K_{12}=\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-21} \qquad [H_3O^+]=[HCl]=0.300 \qquad [H_2S]=0.100$$

$$\frac{(0.300)^2[S^{2-}]}{(0.100)}=1.0\times10^{-21} \quad 则 \quad [S^{2-}]=1.1\times10^{-21}$$

21.164 求在 0.15mol/L H_2SO_4 溶液中 SO_4^{2-} 的浓度值为多少?

解 H_2SO_4 的第一步完全离解,对于第二步离解

$$HSO_4^-+H_2O\longrightarrow SO_4^{2-}+H_3O^+ \qquad K_2=\frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]}=1.02\times10^{-2}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[H_3O^+]$	0.15(一级电离)	x		$0.15+x$
$[SO_4^{2-}]$	0.00	x		x
$[HSO_4^-]$	0.15		x	$0.15-x$

$$\frac{x(0.15+x)}{(0.15-x)}=0.0102 \quad 即 \quad x^2+0.160x-0.0015=0$$

$$x=\frac{-0.160+\sqrt{(0.160)^2+0.0060}}{2}=8.9\times10^{-3}$$

21.165 求在 0.100mol/L $NH_2CH_2CH_2NH_2$(en)溶液中 pH 和 enH_2^{2+} 的浓度值分别为多少?

解
$$en+H_2O\xrightarrow{1}enH^++OH^- \qquad K_1=\frac{[enH^+][OH^-]}{[en]}=8.5\times10^{-5}$$

$$enH^++H_2O\xrightarrow{2}enH_2^{2+}+OH^- \qquad K_2=\frac{[enH_2^{2+}][OH^-]}{[enH^+]}=7.1\times10^{-8}$$

同 H_2S 在纯水中的离解一样,第一步离解产生的 OH^- 抑制第二步的离解,所以可只用 K_1 来求 $[OH^-]$

	初始	生成	消耗	平衡
$[enH^+]$	0	x		x
$[OH^-]$	0	x		x
$[en]$	0.100		x	$0.100-x\approx0.100$

$$\frac{x^2}{0.100}=8.5\times10^{-5} \quad 则 \quad x=2.9\times10^{-3}=[OH^-]=[enH^+]$$

则
$$pOH=2.54 \qquad pH=11.46$$

用 K_2 来求 enH_2^{2+} 的浓度

$$\frac{[enH_2^{2+}][2.9\times10^{-3}]}{[2.9\times10^{-3}]}=7.1\times10^{-8} \quad 则 \quad [enH_2^{2+}]=7.1\times10^{-8}\text{mol/L}$$

21.166 溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度分别为 0.100mol/L 和 0.150mol/L,求此溶液的 pH 值为多少?

解 此溶液相当于一个缓冲溶液,则

$$HCO_3^-+H_2O\longrightarrow H_3O^++CO_3^{2-}$$

$$K_2=\frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=\frac{[H_3O^+](0.15)}{(0.10)}=4.7\times10^{-11}$$

则　　$[H_3O^+]=3.1\times10^{-11}$　即　pH=10.51

21.167 把0.100mol Na_3PO_4 溶于水中制成1.0L的溶液，求此溶液中 H_3PO_4 和 OH^- 的浓度值为多少？

解 由 H_3PO_4 的各级离解常数可求得 PO_4^{3-} 的各级水解常数值

$$PO_4^{3-}+H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-}+OH^- \qquad K=\frac{K_w}{K_3}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.5\times10^{-13}}=2.22\times10^{-2}$$

$$HPO_4^{2-}+H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^-+OH^- \qquad K'=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{6.3\times10^{-8}}=1.6\times10^{-7}$$

$$H_2PO_4^-+H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4+OH^- \qquad K''=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.0\times10^{-14}}{7.1\times10^{-3}}=1.4\times10^{-12}$$

因为第一步的水解抑制第二和第三步的水解，则可只由第一步的水解来求 OH^- 的浓度

$$K=\frac{x^2}{0.100-x}=2.22\times10^{-2} \quad 即 \quad x^2+2.22\times10^{-2}x-2.22\times10^{-3}=0$$

$$x=\frac{-2.22\times10^{-2}+\sqrt{(2.22\times10^{-2})^2+8.88\times10^{-3}}}{2}=3.73\times10^{-2}\text{mol/L}$$

可用 K' 和 K'' 求 H_3PO_4 的浓度

$$K'=\frac{[H_2PO_4^-]x}{x}=1.6\times10^{-7} \quad 则 \quad [H_2PO_4^-]=1.6\times10^{-7}$$

$$K''=\frac{[H_3PO_4](3.73\times10^{-2})}{(1.6\times10^{-7})}=1.4\times10^{-12} \quad 则 \quad [H_3PO_4]=6.0\times10^{-18}$$

21.168 求0.0050mol/L K_2CrO_4 溶液的水解百分率。已知 H_2CrO_4 的各级离解常数为：$K_1=1.6$，$K_2=3.1\times10^{-7}$。

解 多元酸盐的水解正如多元酸离解一样，为多级过程。其第二步水解与第一步水解相比可忽略不计，水解方程式为

$$CrO_4^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^-+OH^-$$

这表明 CrO_4^{2-} 的共轭酸是 $HCrO_4^-$，已知 $HCrO_4^-$ 的离解常数为 K_2，则此水解反应的常数为 $K_h=K_w/K_2$。

$$\frac{[OH^-][HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]}=K_h=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{3.1\times10^{-7}}=3.2\times10^{-8}$$

设 $[OH^-]=[HCrO_4^-]=x$　　则　$[CrO_4^{2-}]=0.0050-x\approx0.0050$

$$\frac{x^2}{0.0050}=3.2\times10^{-8} \quad 即 \quad x=1.3\times10^{-5}$$

$$水解百分率=\frac{1.3\times10^{-5}}{0.0050}=2.6\times10^{-3}=0.26\%$$

验证：x 与0.0050相比很小，故可忽略。

21.169 求0.0050mol/L Na_2S 溶液中的pH值。

解 同21.168题，以第一步水解为主，则

$$S^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HS^-+OH^- \qquad K_h=\frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.0\times10^{-14}}=1.0$$

K_h 很大，这说明水解很完全，故如果设 $[S^{2-}]=x$，则

$$[HS^-]=[OH^-]=0.0050-x\approx0.0050$$

也即相当于假设 S^{2-} 全部水解。验证如下

$$\frac{(0.0050)(0.0050)}{x}=1.0 \qquad x=2.5\times10^{-5}$$

可见没有水解的 S^{2-} 不足总量的1%，则

$$pOH=-\log0.0050=-(0.70-3)=2.30 \qquad pH=14.00-pOH=11.70$$

进一步验证第二步的水解

$$HS^-+H_2O \rightleftharpoons H_2S+OH^- \qquad K_h=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.0\times10^{-7}}=1.0\times10^{-7}$$

由所得的 $[HS^-]$ 和 $[OH^-]$ 的值可求出 $[H_2S]$ 的值

$$[H_2S]=\frac{K_h[HS^-]}{[OH^-]}=\frac{(1.0\times10^{-7})(5.0\times10^{-3})}{5.0\times10^{-3}}=1.0\times10^{-7}$$

可见第二步水解与第一步水解相比$(1.0\times10^{-7})/(5.0\times10^{-3})$很小，故可忽略。

21.170 求0.050mol/L H_2S溶液中的$[H^+]$值。

解： 同21.66题，弱酸的第二步离解可忽略，则

$$H_2S+H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$$

$$K_1=\frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}=\frac{x^2}{0.050}=1.0\times10^{-7} \quad 则 \quad x=7.1\times10^{-5}$$

21.171 求0.050mol/L H_2S溶液中的$[S^{2-}]$值。

解： 此题中的H_3O^+和HS^-的浓度与21.66题中的相等，则

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$$

$$K_2=\frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}=\frac{[S^{2-}](7.1\times10^{-5})}{7.1\times10^{-5}}=1.0\times10^{-14}$$

则 $$[S^{2-}]=1.0\times10^{-14}\text{mol/L}$$

21.172 丙二酸是一种二元酸，其$K_1=1.42\times10^{-3}$，$K_2=2.01\times10^{-6}$。求在下列各溶液中二价丙二酸离子的浓度为多少？(a) 0.0010mol/L丙二酸溶液 (b) 某丙二酸和HCl的浓度分别为0.00010mol/L和0.00040mol/L的溶液

解： 我们以H_2A表示丙二酸，则

(a) $H_2A+H_2O \rightleftharpoons HA^- + H_3O^+ \qquad HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$

$$K_1=\frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}=\frac{x^2}{0.0010-x}=1.42\times10^{-3} \quad 则 \quad x=6.8\times10^{-4}$$

$$K_2=\frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}=\frac{(6.8\times10^{-4})[A^{2-}]}{6.8\times10^{-4}}=2.01\times10^{-6} \quad 则 \quad [A^{2-}]=2.01\times10^{-6}\text{mol/L}$$

(b) HCl的浓度不足以使H_2A不发生离解，则

	初始	生成	消耗	平衡
$[H_2A]$	0.00010		x	$0.00010-x$
$[HA^-]$	0	x		x
$[H_3O^+]$	0.00040	x		$0.00040+x$

$$K_1=\frac{(x+0.00040)x}{0.00010-x}=1.42\times10^{-3}$$

解二次方程，得$x=7.5\times10^{-5}$mol/L

又 $[H_3O^+]=0.00040+0.000075=0.000475$mol/L $\qquad K_2=\frac{y(0.000475)}{7.5\times10^{-5}}=2.01\times10^{-6}$

则 $$y=3.2\times10^{-7}\text{mol/L}=[A^{2-}]$$

21.173 求0.010mol/L H_3PO_4溶液的pH值。

解：

$$H_3PO_4+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_1=\frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]}=\frac{x^2}{0.010-x}=7.1\times10^{-3}$$

即 $$x^2+(7.1\times10^{-3})x-7.1\times10^{-5}=0$$

$$x=\frac{-7.1\times10^{-3}+\sqrt{(7.1\times10^{-3})^2+4(7.1\times10^{-5})}}{2}=5.6\times10^{-3}$$

则 $$pH=-\log x=2.25$$

21.174 求0.0060mol/L H_2SO_4溶液中的$[H^+]$和$[SO_4^{2-}]$值，已知H_2SO_4的第一级离解完全，第二级离解的$K_2=1.02\times10^{-2}$。

解： $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2=\frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}=1.02\times10^{-2}$

	浓度			
	初始	生成	消耗	平衡
$[HSO_4^-]$	0.0060		x	$0.0060-x$
$[SO_4^{2-}]$	0	x		x
$[H_3O^+]$	0.0060	x		$0.0060+x$

表中的初始浓度表示第一级完全离解但没有达到平衡时的浓度。则把平衡浓度代入到平衡常数表达式中得

$$K_2=\frac{(0.0060+x)x}{(0.0060-x)}=1.02\times10^{-2}\quad 即\quad x^2+0.0060x=6.1\times10^{-5}-(1.02\times10^{-2})x$$

$$x^2+0.0162x-6.1\times10^{-5}=0$$

$$x=\frac{-0.0162+\sqrt{(0.0162)^2+4(6.1\times10^{-5})}}{2}=3.2\times10^{-3}\text{mol/L}$$

则　$[H_3O^+]=0.0060+0.0032=0.0092\text{mol/L}$

21.175 $NH_2C_2CH_4NH_2$ 是一种碱，能够接受一个或二个质子。已知 $NH_2C_2CH_4NH_2$ 及其接受一个质子的产物与水反应的 pK_b 分别为 4.07 和 7.15，则求在 0.010mol/L $NH_2C_2CH_4NH_2$ 溶液中，其正一价和正二价离子的浓度分别为多少？

解 以 B 表示 $NH_2C_2CH_4NH_2$，得

$$B+H_2O\rightleftharpoons BH^++OH^-\qquad K_1=\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}=10^{-4.07}=8.5\times10^{-5}$$

$$BH^++H_2O\rightleftharpoons BH_2^{2+}+OH^-\qquad K_2=\frac{[BH_2^{2+}][OH^-]}{[BH^+]}=10^{-7.15}=7.1\times10^{-8}$$

$$K_1=\frac{x^2}{0.010}=8.5\times10^{-5}\quad 则\quad x=9.2\times10^{-4}\text{mol/L}=[OH^-]=[BH^+]$$

$$K_2=\frac{(9.2\times10^{-4})[BH_2^{2+}]}{9.2\times10^{-4}}=7.1\times10^{-8}\quad 则\quad [BH_2^{2+}]=7.1\times10^{-8}\text{mol/L}$$

21.176 $H_4P_2O_7$ 的 pK_1 和 pK_2 分别为 0.80 和 2.20，忽略第三、四步的离解。求 0.050mol/L $H_4P_2O_7$ 溶液中$[H_2P_2O_7^{2-}]$为多少？

解

$$H_4P_2O_7+H_2O\rightleftharpoons H_3P_2O_7^-+H_3O^+\quad K_1=\frac{[H_3P_2O_7^-][H_3O^+]}{[H_4P_2O_7]}=10^{-0.80}=0.16$$

$$H_3P_2O_7^-+H_2O\rightleftharpoons H_2P_2O_7^{2-}+H_3O^+\quad K_2=\frac{[H_2P_2O_7^{2-}][H_3O^+]}{[H_3P_2O_7^-]}=10^{-2.20}=6.3\times10^{-3}$$

$$K_1=\frac{x^2}{0.050-x}=0.16\quad 即\quad x^2+0.16x-0.0080=0\quad 则\quad x=0.040\text{mol/L}=[H_3O^+]$$

$$K_2=\frac{[H_2P_2O_7^{2-}][H_3O^+]}{[H_3P_2O_7^-]}=\frac{y(0.040+y)}{0.040-y}=10^{-2.20}=6.3\times10^{-3}\quad 则\quad y=4.9\times10^{-3}$$

21.177 当 0.00100mol/L Na_2CO_3 溶液水解平衡后，其溶液中$[CO_3^{2-}]$为多少？

解 第一步的水解抑制第二步的水解，则

$$CO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$$

$$K_h=\frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.7\times10^{-11}}=\frac{x^2}{0.00100-x}=2.1\times10^{-4}$$

$$x^2+(2.1\times10^{-4})x-2.1\times10^{-7}=0$$

则　$x=3.7\times10^{-4}=[OH^-]$　　$[CO_3^{2-}]=0.00100-0.00037=0.00063\text{mol/L}$

21.178 求下列各溶液的 pH 值：

(a) 0.050mol/L NaH_2PO_4 溶液　(b) 0.0020mol/L Na_3PO_4 溶液

解 (a) NaH_2PO_4 可与水发生两种反应如下

$$H_2PO_4^-+H_2O\rightleftharpoons HPO_4^{2-}+H_3O^+\qquad K_2=\frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}=6.3\times10^{-8}$$

$$H_2PO_4^-+H_2O\rightleftharpoons H_3PO_4+OH^-\qquad K_h=\frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.0\times10^{-14}}{7.1\times10^{-3}}=1.4\times10^{-12}$$

假设 H_3PO_4 和 HPO_4^{2-} 的浓度相等，则上面两式相除得

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}=\frac{6.3\times10^{-8}}{1.4\times10^{-12}}=4.5\times10^4$$

又知$[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$，则可得

$$[H_3O^+]^2=1.5\times10^{-10} \qquad [H_3O^+]=2.1\times10^{-5}\text{mol/L} \qquad pH=4.68$$

(b) $PO_4^{3-}+H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-}+OH^-$

$$K_h=\frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]}=\frac{x^2}{0.0020-x}=\frac{K_w}{K_3}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.5\times10^{-13}}=2.2\times10^{-2}$$

$x=1.85\times10^{-3}\text{mol/L}=[OH^-]$ 则 $pOH=2.74$ $pH=11.26$

21.179 可用 NaH_2PO_4 溶液和 Na_2HPO_4 溶液制备 pH＝6.70 的缓冲溶液，如果已称取 0.0050mol 的 NaH_2PO_4，要制备 1.0L 此缓冲溶液，还需加入多少 Na_2HPO_4？

解 $H_2PO_4^-+H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-}+H_3O^+$ $K_2=\frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}=6.3\times10^{-8}$

在 pH＝6.70 时

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=\frac{6.3\times10^{-8}}{10^{-6.70}}=0.316$$

$$(0.0050\text{mol } H_2PO_4^-)\left(\frac{0.316\text{mol } HPO_4^{2-}}{\text{mol } H_2PO_4^-}\right)=0.0016\text{mol } HPO_4^{2-}$$

21.180 要制备 pH＝10.10 的缓冲溶液，需在 1.0L 浓度为 0.010mol/L H_3BO_3 溶液中加入多少 NaOH？

解 $H_3BO_3+H_2O \rightleftharpoons H_2BO_3^-+H_3O^+$ $K_a=\frac{[H_2BO_3^-][H_3O^+]}{[H_3BO_3]}=7.3\times10^{-10}$

在 pH＝10.10 时

$$\frac{[H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}=\frac{7.3\times10^{-10}}{10^{-10.10}}=7.3\text{antilog } 0.10=9.2$$

则需加入的 NaOH 的量为

$$(0.010\text{mol } H_3BO_3)\left(\frac{9.2\text{mol NaOH}}{10.2\text{mol } H_3BO_3}\right)=0.0090\text{mol NaOH}$$

21.181 血液的 pH＝7.4，假若血液中的缓冲体系是 CO_2 和 HCO_3^-。求要维持血液正常的 pH 值，此共轭碱与酸的比值为多少。用力地快速呼吸将对血液的 pH 值有何影响？

解 $CO_2+2H_2O \rightleftharpoons H_3O^++HCO_3^-$ $K_1=\frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}=4.5\times10^{-7}$

已知 pH＝7.4，则$[H_3O^+]=4.0\times10^{-8}$ $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}=\frac{4.5\times10^{-7}}{4.0\times10^{-8}}=11$

快速呼吸将会使血液中 CO_2 的浓度降低，使平衡发生移动从而血液中的 pH 值也有一定的变化，造成眩晕。

21.182 如果把 0.00050mol $NaHCO_3$ 加入到 pH＝8.00 的一大量缓冲溶液中，则溶液中 H_2CO_3，HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度分别为多少？

解 $HCO_3^-+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+OH^-$ $K_h=\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7}}=2.2\times10^{-8}$

$HCO_3^-+H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-}+H_3O^+$ $K_2=\frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}=4.7\times10^{-11}$

在 pH＝8.00 时，$[H_3O^+]=1.00\times10^{-8}$ $[OH^-]=1.00\times10^{-6}$。则

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}=2.2\times10^{-2} \qquad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=4.7\times10^{-3}$$

因为都在同一溶液中，则各物质的浓度之比等于其物质的量之比，则

$$n(H_2CO_3)+n(HCO_3^-)+n(CO_3^{2-})=5.0\times10^{-4}\text{mol}$$

$$0.022n(HCO_3^-)+n(HCO_3^-)+0.0047n(HCO_3^-)=0.00050$$

$$n(HCO_3^-)=4.9\times10^{-4}\text{mol} \qquad n(H_2CO_3)=(4.9\times10^{-4})(2.2\times10^{-2})=1.1\times10^{-5}\text{mol}$$

$$n(CO_3^{2-})=(4.9\times10^{-4})(4.7\times10^{-3})=2.3\times10^{-6}\text{mol}$$

21.183 柠檬酸是一多元酸，其 pK_1，pK_2，pK_3 分别为 3.13，4.76，6.40。求在 0.0100mol/L 柠檬酸溶液中，H^+ 及其一价阴离子、二价阴离子和三价阴离子的浓度分别为多少？

解 以 H_3A 表示柠檬酸，则

$$H_3A+H_2O \rightleftharpoons H_2A^-+H_3O^+ \qquad K_1=\frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{[H_3A]}=10^{-3.13}=7.4\times10^{-4}$$

$$H_2A^-+H_2O \rightleftharpoons HA^{2-}+H_3O^+ \qquad K_2=\frac{[HA^{2-}][H_3O^+]}{[H_2A^-]}=10^{-4.76}=1.7\times10^{-5}$$

$$HA^{2-}+H_2O \rightleftharpoons A^{3-}+H_3O^+ \qquad K_3=\frac{[A^{3-}][H_3O^+]}{[HA^{2-}]}=10^{-6.40}=4.0\times10^{-7}$$

$$K_1=\frac{x^2}{0.010-x}=7.4\times10^{-4} \quad 即 \quad x^2+(7.4\times10^{-4})x-(7.4\times10^{-6})=0$$

$$x=\frac{-7.4\times10^{-4}+\sqrt{(7.4\times10^{-4})^2+4(7.4\times10^{-6})}}{2}=2.4\times10^{-3}\text{mol/L}=[H_3O^+]$$

$$K_2=\frac{[HA^{2-}]x}{x}=1.7\times10^{-5} \quad 则 \quad [HA^{2-}]=1.7\times10^{-5}$$

$$K_3=\frac{[A^{3-}](2.4\times10^{-3})}{1.7\times10^{-5}}=4.0\times10^{-7} \quad 则 \quad [A^{3-}]=2.8\times10^{-9}$$

21.184 如果把 0.0010mol 柠檬酸溶于 1.0L pH=5.00 的一缓冲溶液中(体积不变)，则平衡时溶液中的柠檬酸及其一价阴离子、二价阴离子和三价阴离子的浓度分别为多少？用 21.183 题中的 pK 值。

解 $H_3A+H_2O \rightleftharpoons H_2A^-+H_3O^+ \qquad H_2A^-+H_2O \rightleftharpoons HA^{2-}+H_3O^+$

$$HA^{2-}+H_2O \rightleftharpoons A^{3-}+H_3O^+$$

如果把$[H_3O^+]=1.0\times10^{-5}$代入到 K_1 中可知柠檬酸基本上是以离子的形式存在，先假设其主要是以一价和二价阴离子的形式存在，则

$$K_2=\frac{[HA^{2-}][H_3O^+]}{[H_2A^-]}=\frac{y(1.0\times10^{-5})}{0.0010-y}=1.7\times10^{-5}$$

得　$y=6.3\times10^{-4}=[HA^{2-}]$　　$[H_2A^-]=3.7\times10^{-4}$

已知 H_2A^- 的浓度则可求 H_3A 的浓度

$$K_1=\frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{[H_3A]}=\frac{(3.7\times10^{-4})(1.0\times10^{-5})}{[H_3A]}=7.4\times10^{-4} \quad 则 \quad [H_3A]=5.0\times10^{-6}\text{mol/L}$$

求 A^{3-} 的浓度

$$K_3=\frac{[A^{3-}][H_3O^+]}{[HA^{2-}]}=\frac{[A^{3-}](1.0\times10^{-5})}{6.3\times10^{-4}}=4.0\times10^{-7} \quad 则 \quad [A^{3-}]=2.5\times10^{-5}$$

这样所得的此四种形态的浓度之和大于柠檬酸的初始浓度。我们可以通过下面的方法求得更接近的值

$$[H_3A]+[A^{3-}]=2.5\times10^{-5}+5.0\times10^{-6}=3.0\times10^{-5}$$

$$3.0\times10^{-5}\left(\frac{1.0}{2.7}\right)=1.1\times10^{-5} \qquad [H_2A^-]=(3.7\times10^{-4})-(1.1\times10^{-5})=3.6\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$3.0\times10^{-5}\left(\frac{1.7}{2.7}\right)=1.9\times10^{-5} \qquad [HA^{2-}]=(6.3\times10^{-4})-(1.9\times10^{-5})=6.1\times10^{-4}\text{mol/L}$$

再把这些值代入到 K_1 和 K_3 中去则可得到$[H_3A]$和$[A^{3-}]$的更为精确的值。

21.185 如果把 0.00010mol H_3PO_4 加入到 1.0L pH=7.00 的缓冲溶液中，则溶液中 H_3PO_4，$H_2PO_4^-$，HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度值分别为多少？

解 因为所加酸的量非常少，我们可以认为对溶液的 pH 值没有影响，则由各级离解常数可求出各种形态的离子之间的浓度比值关系

$\frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}=K_1$	$\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=K_2$	$\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}=K_3$
$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}=\frac{[H^+]}{K_1}=\frac{1.00\times10^{-7}}{7.1\times10^{-3}}$ $=1.41\times10^{-5}$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}=\frac{[H^+]}{K_2}=\frac{1.00\times10^{-7}}{6.3\times10^{-8}}$ $=1.59$	$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}=\frac{[H^+]}{K_3}=\frac{1.00\times10^{-7}}{4.5\times10^{-13}}$ $=2.2\times10^5$

因为$[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$很小而$[HPO_4^{2-}]/[PO_4^{3-}]$很大，这说明溶液中主要是以 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 的形式存在，也即可设二者的浓度之和为 0.00010mol/L。

设$[HPO_4^{2-}]=x$，则$[H_2PO_4^-]=0.00010-x$

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}=1.59 \quad 即 \quad \frac{0.00010-x}{x}=1.59$$

解之得 $x=[HPO_4^{2-}]=3.9\times10^{-5}$ $[H_2PO_4^-]=0.00010-x=6.1\times10^{-5}$

$$[H_3PO_4]=(1.41\times10^{-5})[H_2PO_4^-]=8.6\times10^{-10} \qquad [PO_4^{3-}]=\frac{[HPO_4^{2-}]}{2.2\times10^5}=1.8\times10^{-10}$$

21.186 求 0.0100mol/L $NaHCO_3$ 溶液的 pH 值。

解答 同 21.152 题一样，溶液中存在着两种反应

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2=4.7\times10^{-11} \tag{1}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3 \qquad K_h=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.00\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7}}=2.2\times10^{-8} \tag{2}$$

(注意反应(2)的水解常数与 K_1 有关，这是因为水解方程和 K_1 的方程都包含有 H_2CO_3 和 HCO_3^-。)由于(2)的平衡常数比(1)的大，则溶液的 pH 值一定大于 7。

假设$[H^+]$和$[OH^-]$都很小对溶液的电荷平衡基本上没有影响，则可知 HCO_3^- 转化为 H_2CO_3 和 CO_3^{2-} 的量相同。因此有

$$[H_2CO_3]=[CO_3^{2-}]=x \qquad [HCO_3^-]=0.0100-2x\approx0.0100$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=\frac{[H^+]x}{0.0100}=4.7\times10^{-11} \tag{3}$$

$$\frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}=\frac{[OH^-]x}{0.0100}=2.2\times10^{-8} \tag{4}$$

由(3)乘以(4)和$[H^+][OH^-]=1.00\times10^{-14}$可得

$$\frac{(1.00\times10^{-14})x^2}{(0.0100)^2}=(4.7\times10^{-11})(2.2\times10^{-8}) \quad 即 \quad x=1.02\times10^{-4}$$

验证：$2x$ 与 0.0100 相比很小故可忽略。

把所得数据代入到(3)得

$$[H^+]=\frac{(4.7\times10^{-11})[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{(4.7\times10^{-11})(0.0100)}{1.02\times10^{-4}}=4.6\times10^{-9}$$

$$pH=-\log[H^+]=-\log4.6+9=-0.66+9=8.34$$

验证：可见$[H^+]$和$[OH^-]$与 x 相比都很小，故原假设是合理的。

21.187 把等体积的 1.0mol/L HCl 溶液和 1.0mol/L Na_2CO_3 溶液相混合，求平衡后溶液中$[CO_3^{2-}]$为多少？

解答 此溶液相当于 0.50mol/L 的 $NaHCO_3$ 溶液，同理有

$$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad K_a=4.7\times10^{-11}$$

$$HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + OH^- \qquad K_h=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7}}=2.2\times10^{-8}$$

因为两个反应的平衡常数都很小，则可近似地认为 HCO_3^- 的浓度等于 0.50mol/L。又因为两个反应的平衡常数相差不大，且其是互相促进的(因为一个反应产生的 OH^- 与另一个反应产生的 H_3^+O 发生反应)，则可近似地认为$[CO_3^{2-}]$和$[CO_2]$也相等。则

$$K_2=\frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \qquad K_h=\frac{[CO_2][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

两式相乘得

$$K_2K_h=\frac{[CO_3^{2-}][CO_2]}{[HCO_3^-]^2}K_w$$

因为 $K_h=K_w/K_1$，则

$$\frac{K_2}{K_1}=\frac{[CO_3^{2-}][CO_2]}{[HCO_3^-]^2}$$

又因为$[CO_3^{2-}]=[CO_2]$，则

$$[CO_3^{2-}]\approx\sqrt{K_2/K_1}[HCO_3^-]=\sqrt{\frac{4.7\times10^{-11}}{4.5\times10^{-7}}}(0.50)=5\times10^{-3}\text{mol/L}$$

21.188 求 0.100mol/L NaH_2PO_4 溶液的 pH 值，可运用必要的近似。

解答 见 21.156 题中的答案，假设不发生酸式离解，则

$$HPO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_h'=\frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]}=\frac{x^2}{0.100}=1.6\times10^{-7}$$

$$[OH^-]=x=1.3\times10^{-4}\qquad pOH=3.90\qquad pH=10.10$$

21.189 NH_2CH_2COOH 因为有一个氨基和一个羧基，所以既具有碱性也具有酸性。当其作为碱离解时，可以接受一个质子形成一个二元酸 $^+NH_3CH_2COOH$，其上的—COOH 和 $^+NH_3$—均可离解出一个质子。已知 $^+NH_3CH_2COOH$ 的 pK_a 分别为 2.35 和 9.78，则在 0.0100mol/L NH_2CH_2COOH 溶液中 pH 值和 $^+NH_3CH_2COOH$ 所占的百分率为多少?

解 以 HGly 表示氨基酸，则

$$HGly+H_2O \rightleftharpoons H_2Gly^- + OH^- \qquad K_h=\frac{[H_2Gly^+][OH^-]}{[HGly]}=10^{-(14.00-2.35)}=2.2\times10^{-12}$$

$$HGly+H_2O \rightleftharpoons Gly^- + H_3O^+ \qquad K_2=\frac{[Gly^-][H_3O^+]}{[HGly]}=10^{-9.78}=1.7\times10^{-10}$$

假设 H_2Gly^+ 和 Gly^- 的浓度相等，则

$$\frac{K_2}{K_h}=\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}=\frac{1.7\times10^{-10}}{2.2\times10^{-12}}=75$$

上式乘以 K_w 得

$$[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}\quad 得\quad [H_3O^+]^2=75\times10^{-14}$$

$$[H_3O^+]=8.7\times10^{-7}\quad 即\quad pH=6.06$$

$$K_1=\frac{(0.0100)(8.7\times10^{-7})}{[H_2Gly^+]}=10^{-2.35}=4.5\times10^{-3}\quad 则\quad [H_2Gly^+]=1.9\times10^{-6}mol/L$$

$$阳离子的百分率=\frac{1.9\times10^{-6}}{0.0100}\times100\%=0.019\%$$

21.7 指示剂和滴定

注意：*在做下列题目之前，先熟悉表 21.2。*

表 21.2 指示剂的 pH 值范围

指示剂	范围	指示剂	范围	指示剂	范围
甲基紫	−0.3～1.8	溴百里酚蓝	6.0～7.9	百里酚蓝	0.5～1.8 和 7.6～9.2
甲基橙	2.8～3.8	石蕊	5.0～8.1	酚酞	8.0～9.6
刚果红	2.8～4.8	酚红	6.8～8.6	百里酚酞	10.2～11.7
甲基红	3.8～6.1	甲酚红	7.0～9.1	金莲橙 O	11.1～12.6

21.190 区分滴定终点与等当点的不同，由此解释在滴定中选择合适的指示剂的重要性。

解 终点是指滴定终止时的点，等当点是指酸与碱(或氧化剂与还原剂)的化学计量相等时的点。因为加入指示剂的目的是使滴定在酸碱加入到等当点时停止，因而使终点与等当点尽可能地接近是很重要的，所以选择合适的指示剂在靠近酸碱反应生成的盐溶液等当点的 pH 值处必须变颜色。

21.191 用弱碱滴定弱酸的滴定曲线是什么形状? 这种滴定是可行的吗?

解 与强酸相比，弱酸滴定曲线的起点处 pH 值高些；与强碱相比，弱碱滴定弱酸的滴定曲线的终点处 pH 值低些，所以整个滴定曲线要短些。故用弱碱滴定弱酸时其滴定突跃有可能太小而使滴定不能进行。

21.192 求浓度为 0.0010mol/L，$K_a=1.0\times10^{-5}$ 的某酸性指示剂在变色点时的 pH 值。

解 酸性指示剂的变色点是指指示剂与其共轭碱的浓度相等时的点，则

$$K_{Ind}=\frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}=[H_3O^+]=1.0\times10^{-5}\quad 即\quad pH=5.00$$

21.193 用 0.200mol/L NaOH 溶液滴定 40.0mL 浓度为 0.0100mol/L $HC_2H_3O_2$ 溶液，求当 NaOH 溶液加入量分别为下列各值时溶液的 pH 值：(a) 3.0mL，(b) 10.0mL，(c) 20.0mL，(d) 30.0mL。

解 表 21.3 中列出了各物质的浓度及溶液的体积的变化情况：

表 21.3

		(a)	(b)	(c)	(d)
加碱的体积/L	0	0.0030	0.0100	0.0200	0.0300
总体积/L	0.0400	0.0430	0.0500	0.0600	0.0700
中和前 $n(HC_2H_3O_2)$	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}
加入的 $n(OH^-)$	0.0×10^{-4}	0.60×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	6.00×10^{-4}
生成的 $n(C_2H_3O_2^-)$	0.0×10^{-4}	0.60×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}
剩余的 $n(HC_2H_3O_2)$	4.00×10^{-4}	3.40×10^{-4}	2.00×10^{-4}	x	y
过量的 $n(OH^-)$					2.00×10^{-4}

注意：随着 NaOH 溶液的加入，$HC_2H_3O_2$ 逐渐被中和，到达终点后，溶液中 OH^- 的浓度为其过量的值。未到达终点时，溶液中剩余 $HC_2H_3O_2$ 的量等于 $HC_2H_3O_2$ 的初始量减去 $C_2H_3O_2^-$ 的量。当到达终点或过了终点时，溶液中剩余的 $HC_2H_3O_2$ 的浓度并不等于 0，可由离解平衡关系式求出。

(a)和(b)。这里只需要共轭酸与碱的比值。

	(a)	(b)
$[H^+]=\dfrac{K_a[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$	$\dfrac{(1.8\times10^{-5})(3.40)}{0.60}=1.0\times10^{-4}$	$\dfrac{(1.8\times10^{-5})(2.00)}{2.00}=1.8\times10^{-5}$
$pH=-\log[H^-]$	4.00	4.74

(c) $c(C_2H_3O_2^-)=\dfrac{4.00\times10^{-4}\,mol}{0.0600L}=6.7\times10^{-3}\,mol/L$

终点时的溶液相当于 6.7×10^{-3}mol/L 的 $NaC_2H_3O_2$ 溶液，考虑到 $NaC_2H_3O_2$ 的水解

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

设 $[HC_2H_3O_2]=[OH^-]=x$，$[C_2H_3O_2^-]=6.7\times10^{-3}-x\approx6.7\times10^{-3}$，则

$$\frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}=\frac{x^2}{6.7\times10^{-3}}=K_h=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} \quad 则 \quad x=1.9\times10^{-6}$$

验证：x 与 6.7×10^{-3} 相比很小，故可忽略。

$$pOH=-\log[OH^-]=-\log(1.9\times10^{-6})=6-0.29=5.71 \qquad pH=14.00-5.71=8.29$$

(d) 由碱过量的量可知

$$m(OH^-)=\frac{2.0\times10^{-4}\,mol}{0.070L}=2.9\times10^{-3}\,mol/L$$

则 $pOH=-\log[OH^-]=-\log(2.9\times10^{-3})=2.54 \qquad pH=14.00-2.54=11.46$

21.194 求浓度为 0.0010mol/L $K_b=1.0\times10^{-10}$ 的指示剂在变色点时的 pH 值。

解 指示剂的变色点是指其共轭酸与碱的浓度相等时的点，有

$$K_b=\frac{[HInd^+][OH^-]}{[Ind]}=[OH^-]=1.0\times10^{-10} \quad 则 \quad pOH=10.00 \qquad pH=4.00$$

21.195 用 0.100mol/L HCl 溶液滴定 0.100mol/L KH_2BO_3 溶液时，可选择什么指示剂？

解

$$H_2BO_3^- + H_3O^+ \longrightarrow H_3BO_3 + H_2O$$

等当点时的溶液相当于 0.050mol/L 的 H_3BO_3 溶液，而 H_3BO_3 可只考虑第一步的离解，则

$$H_3BO_3 + H_2O \longrightarrow H_2BO_3^- + H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[H_3O^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}=\frac{x^2}{0.050}=7.3\times10^{-10} \quad 则 \quad x=6.0\times10^{-6} \qquad pH=5.22$$

pH 5.22 处于甲基红的变色范围(见表 21.2)之中，故可选用其为指示剂。

21.196 求在 50.0mL 浓度为 0.100mol/L 乙酸溶液中加入下列各体积的 0.100mol/L NaOH 溶液后溶液的 pH 值：(a) 15.0mL，(b) 25.0mL，(c) 40.0mL，(d) 49.0mL，(e) 50.0mL，(f) 51.0mL，(g) 60.0mL，(h) 70.0mL。并以加入的 NaOH 溶液体积数为横坐标，以 pH 值为纵坐标画出光滑的滴定曲线。

解 下表中列出了假设酸碱完全反应时的各物质的量：

	V/mL	$V_{总}$/mL	$HC_2H_3O_2$ 过量/mmol	$C_2H_3O_2^-$ 生成/mmol	OH^- 过量/mmol
(a)	15.0	65.0	3.50	1.50	
(b)	25.0	75.0	2.50	2.50	
(c)	40.0	90.0	1.00	4.00	
(d)	49.0	99.0	0.10	4.90	
(e)	50.0	100.0	0.00	5.00	0.000
(f)	51.0	101.0		5.00	0.100
(g)	60.0	110.0		5.00	1.00
(h)	70.0	120.0		5.00	2.00

从(a)到(d)均为缓冲溶液;则

$$K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=1.8\times10^{-5}$$

(a) $\frac{[H_3O^+](1.50\text{mmol}/65.0\text{mL})}{(3.50\text{mmol}/65.0\text{mL})}=1.8\times10^{-5}$　则　$[H_3O^+]=4.2\times10^{-5}$　　$pH=4.38$

(b) $\frac{[H_3O^+](2.50\text{mmol}/75.0\text{mL})}{(2.50\text{mmol}/75.0\text{mL})}=1.8\times10^{-5}$　则　$[H_3O^+]=1.8\times10^{-5}$　　$pH=4.74$

同样可得　(c) $pH=5.35$　(d) $pH=6.43$

(e) 溶液相当于 $NaC_2H_3O_2$ 溶液,则其 pH 值可由 $NaC_2H_3O_2$ 的水解平衡来求

$$C_2H_3O_2^-+H_2O\longrightarrow HC_2H_3O_2+OH^-$$

$$K_h=\frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}=\frac{x^2}{0.050}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}}=5.6\times10^{-10}$$

$x=[OH^-]=5.3\times10^{-6}$　则　$pOH=5.28$　则　$pH=8.72$

从(f)到(h) NaOH 溶液过量,而 OH^- 又抑制 $NaC_2H_3O_2$ 的水解,故溶液的 pH 值可由过量的 OH^- 的浓度求得

(f) $[OH^-]=\frac{0.10\text{mmol}}{101.0\text{mL}}=1.0\times10^{-3}\text{mol/L}$　即　$pH=11.00$

(g) $[OH^-]=\frac{1.00\text{mmol}}{110.0\text{mL}}=9.1\times10^{-3}\text{mol/L}$　即　$pH=11.96$

(h) $[OH^-]=\frac{2.00\text{mmol}}{120.0\text{mL}}=1.7\times10^{-2}\text{mol/L}$　即　$pH=12.22$

图 21.1 表明在等当点时滴定曲线基本上为一直线。

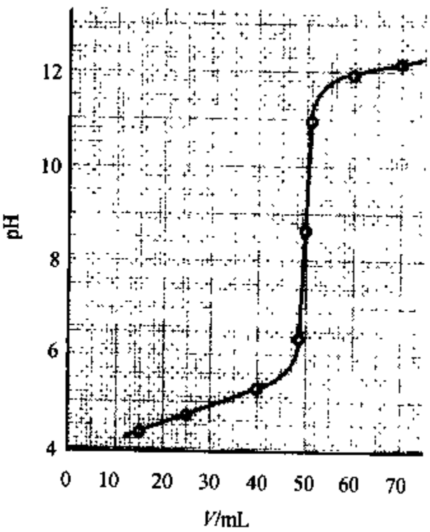


图 21.1

21.197 求 $pK_b=4.00$ 的指示剂在变色点时的 pH 值。

解答

$$Ind+H_2O\rightleftharpoons HInd^++OH^-$$

已知变色点时$[Ind]=[HInd^+]$,则

$$K_b = \frac{[OH^-][HInd^+]}{[Ind]} = 1.0\times10^{-4} = [OH^-] \quad 即 \quad pH=10.00$$

21.198 如果指示剂是 $K_{Ind}=4.0\times10^{-4}$ 的弱酸，求其在变色点时的 pH 值。指出此指示剂可用于下列哪一中和过程中，并说明原因。

(a) $NaOH+HC_2H_3O_2 \longrightarrow$ (b) $HCl+NH_3 \longrightarrow$ (c) $HCl+NaOH \longrightarrow$

解 $HInd+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^-$ $\quad K_{Ind}=\frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}=4.0\times10^{-4}$

在变色点时共轭酸与碱的浓度相等，则

$$[H_3O^+]=4.0\times10^{-4}$$

此指示剂适用于(b)和(c)，但不适用于(a)。因为当(a)达到等当点时，其溶液中只有碱 $NaC_2H_3O_2$ 存在，即溶液的 pH 值要大于 7，所以在酸性范围内变色的指示剂对其不适用。

21.199 画出用 1.0mol/L NaOH 溶液滴定 100mL 0.010mol/L H_2S 溶液的滴定曲线。

解 对照 21.196 题

$$H_2S+H_2O \longrightarrow HS^- + H_3O^+ \qquad K_1=\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-7}$$

$$HS^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_2=\frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=1\times10^{-14}$$

曲线临界点是等当点周围和缓冲区的点，同时也需要一两个等当点以后的点。在此滴定过程中，对 1.00mmol H_2S 而言，等当点为所加 NaOH 溶液的体积为 1.00 和 2.00mL 的点，第一个和第二个缓冲区为所加 NaOH 溶液的体积为 0.50 和 1.50mL 的点。在整个滴定过程中，溶液的体积变化极小。下表中列出了一些适当的点的 pH 值

	V /mL	H_2S 过量/mmol	HS^- 产生量/mmol	S^{2-} 产生量/mmol	pH
(a)	0.00	1.00	0.00		4.50
(b)	0.50	0.50	0.50		7.00
(c)	0.90	0.10	0.90		7.95
(d)	0.99	0.01	0.99		9.00
(e)	1.00	0.00	1.00	0.00	9.50
(f)	1.50		0.50	0.50	11.7
(g)	2.00		0.00	1.00	12.0
(h)	2.10			1.00	12.0

见图 21.2，从(a)到(d)的点的 pH 值可直接由 K_1 的表达式求得。

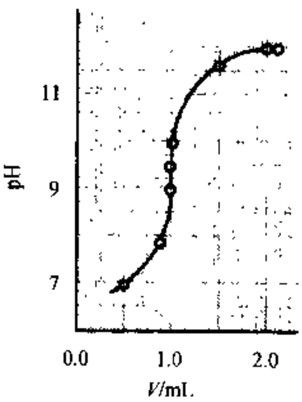


图 21.2

(a) $\frac{x^2}{0.010}=1.0\times10^{-7}$ 则 $x=[H_3O^+]=3.1\times10^{-5}$ 和 pH=4.50

(b) $\frac{x(0.50)}{(0.50)}=1.0\times10^{-7}$ 则 pH=7.00

(c) pH=7.95

(d) pH=9.00

(e) 点为第一个等当点，相当于 101.0mL 含有 1.0mL 的 NaHS 溶液，而在水溶液中 HS^- 存在两种离解方式

$$HS^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 1\times10^{-14}$$

$$HS^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H_2S \qquad K_h = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-7}} = 1.0\times10^{-7}$$

可见以第二种离解方式为主，第一种离解方式可忽略，则

$$\frac{x^2}{0.010} = 1.0\times10^{-7}$$

解之得 $x = 3.1\times10^{-5} = [OH^-]$　　则 pOH = 4.50　　pH = 9.50

因为 HS^- 以水解为主，则可由第二个等当点求出 S^{2-} 的水解情况

$$S^{2-} + H_2O \longrightarrow HS^- + OH^- \qquad K_h = \frac{K_w}{K_2} = \frac{x^2}{0.01 - x} = 1 \quad 即 \quad x^2 + x - 0.01 = 0$$

$$x = \frac{-1 + \sqrt{1 + 0.04}}{2} = 1\times10^{-2} = [OH^-]$$

则　pOH = 2.0　　pH = 12.0

可见第一个等当点后过量的 OH^- 并没有与 HS^- 进行中和反应。

(f) 当所加 NaOH 溶液的体积为 1.50mL 时

$$S^{2-} + H_2O \longrightarrow HS^- + OH^-$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[S^{2-}]$	0.50×10^{-2}		x	$5\times10^{-3} - x$
$[HS^-]$	0.50×10^{-2}	x		$5\times10^{-3} + x$
$[OH^-]$	0	x		x

$$\frac{(5\times10^{-3} + x)x}{(5\times10^{-3} - x)} = 1 \quad 则 \quad x = 4.95\times10^{-3} \quad 即 \quad pH = 11.7$$

21.200 当在 50.0mL，浓度为 0.0100mol/L $HC_2H_2ClO_2$ 溶液中加入 2.0mL，0.0100mol/L NaOH 溶液时，求其滴定曲线上对应点的值。

解 如果溶液中 $C_2H_2ClO_2^-$ 的量等于所加 NaOH 的量，则

$$OH^- 的加入量 = (0.0020L)(0.010mol/L) = 2.0\times10^{-5}mol$$

$$溶液的总体积 = 0.0520L$$

$$c(C_2H_2ClO_2^-) = \frac{2.0\times10^{-5}mol}{0.0520L} = 3.8\times10^{-4}mol/L \qquad (1)$$

$$c(HC_2H_2ClO_2) = \frac{(0.0500L)(0.0100mol/L)}{0.0520L} - 3.8\times10^{-4}mol/L = 9.2\times10^{-3}mol/L \qquad (2)$$

$$[H^+] = \frac{K_a[HC_2H_2ClO_2]}{[C_2H_2ClO_2^-]} = \frac{(1.36\times10^{-3})(9.2\times10^{-3})}{3.8\times10^{-4}} = 3.3\times10^{-2} \qquad (3)$$

但明显(3)是不对的，因为溶液中 H^+ 的浓度不可能大于酸的初始浓度。可见溶液中 $C_2H_2ClO_2^-$ 的量要大于所加入的碱的量，这与酸的强度及离解有关。由电荷平衡得

$$[H^+] + [Na^+] = [C_2H_2ClO_2^-] + [OH^-] \qquad (4)$$

其中 $[OH^-]$ 与 $[C_2H_2ClO_2^-]$ 相比可忽略，而 $[Na^+]$ 可由所加入的 NaOH 的量及总体积求得

$$[Na^+] = \frac{2.0\times10^{-5}}{0.0520} = 3.8\times10^{-4} \qquad (5)$$

忽略 $[OH^-]$，由(4)和(5)可得

$$[C_2H_2ClO_2^-] = 3.8\times10^{-4} + [H^+] \qquad (6)$$

而未离解的酸的浓度等于酸的总浓度减去 $C_2H_2ClO_2^-$ 的浓度

$$[HC_2H_2ClO_2] = \frac{(0.0100)(0.0500)}{0.0520} - (3.8\times10^{-4} + [H^+]) = 9.2\times10^{-3} - [H^+] \qquad (7)$$

可见(6)，(7)与(1)，(2)不同之处在于其多了一个 $[H^+]$ 项，把其代入(3)中得

$$[H^+] = \frac{K_a[HC_2H_2ClO_2]}{[C_2H_2ClO_2^-]} = \frac{(1.36\times10^{-3})(9.2\times10^{-3} - [H^+])}{3.8\times10^{-4} + [H^+]}$$

解之得 $[H^+]=2.8\times10^{-3}$ 即 pH=2.55

本题中在完全中和前，只要$[H^+]$或$[OH^-]$与溶液中别的离子的浓度相比不能忽略时，问题就会较复杂。这与用弱碱滴定弱酸的滴定前期或强酸的滴定后期相类似。

21.201 在用HCl溶液滴定NH_3溶液的过程中，解释表21.4中当HCl溶液加入量分别为下列各值时对应的溶液的pH值情况：(a) 5.0mL；(b) 10.0mL；(c) 11.0mL。

表21.4 用1.000mol/L HCl滴定1.000L 0.01000mol/L NH_3

加入的HCl /mL	加入的HCl /mmol	生成的NH_4^+ /mmol	$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$	pOH	pH
2.0	2.0	2.0	0.25	4.14	9.86
4.0	4.0	4.0	0.67	4.57	9.43
5.0	5.0	5.0	1.00	4.74	9.26
6.0	6.0	6.0	1.50	4.92	9.08
8.0	8.0	8.0	4.00	5.32	8.68
9.0	9.0	9.0	9.00	5.69	8.31
10.0	10.0	10.0[1]	4.2×10^3	8.38	5.62
11.0	11.0	10.0[1]	1.8×10^6	11.0	3.0
12.0	12.0	10.0[1]	3.6×10^6	11.3	2.7
14.0	14.0	10.0[1]	7.2×10^6	11.6	2.4
16.0	16.0	10.0[1]	1.1×10^7	11.8	2.2
18.0	18.0	10.0[1]	1.4×10^7	11.9	2.1
20.0	20.0	10.0[1]	1.8×10^7	12.0	2.0

1) NH_3的量忽略不计。

解答 (a) 当HCl溶液加入量为5.0ml时，有一半的NH_3被中和生成NH_4^+，从而形成了如下的缓冲溶液

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

此时可近似地看做NH_3与NH_4^+的浓度相等，则

$$[OH^-]=K_b=1.8\times10^{-5} \quad 故\ pOH=4.74 \quad pH=9.26$$

(b) 当HCl溶液加入量为10.0mL时，溶液中NH_3和HCl的初始浓度相等。则此溶液相当于1.010L含有0.0100mol的NH_4Cl溶液。由NH_4^+的水解可求出溶液的pH值为5.62。

(c) 当HCl溶液加入量为11.0mL时，其过量1.0mmol。因为过量的H^+抑制NH_4^+的水解，则可认为溶液的pH值只取决于H^+的浓度，也即pH=3.0。

21.202 当用0.1000mol/L NaOH溶液滴定50.00mL，0.1000mol/LHCN溶液时，从表21.2中选择一适合指示其等当点的指示剂。

解答 等当点时NaOH与HCN的物质的量相等，此溶液相当于0.05000mol/L的NaCN溶液，其存在如下平衡

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad K_h=\frac{K_w}{K_a}=\frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}=1.6\times10^{-5}$$

设 $[OH^-]=[HCN]=x$ $\qquad [CN^-]=0.05000-x\approx0.05000$

$$\frac{x^2}{0.05000}=1.6\times10^{-5}$$

解之得 $x=8.9\times10^{-4}=[OH^-]$ 则 pOH=3.05 pH=10.95

则可选择百里酚酞为指示剂。

21.203 见图21.3中NaOH溶液滴定HCl溶液的滴定曲线，求当加入NaOH溶液的体积分别为20.0mL，30.0mL，60.0mL时，溶液的pH值。

解答 (a) 加入20.0mLNaOH时，有2.0mmol的HCl被中和，另外剩余3.00mmol，则

$$\frac{3.00mmol}{70.0mL}=0.0429mol/L\ H_3O^+ \qquad pH=1.368$$

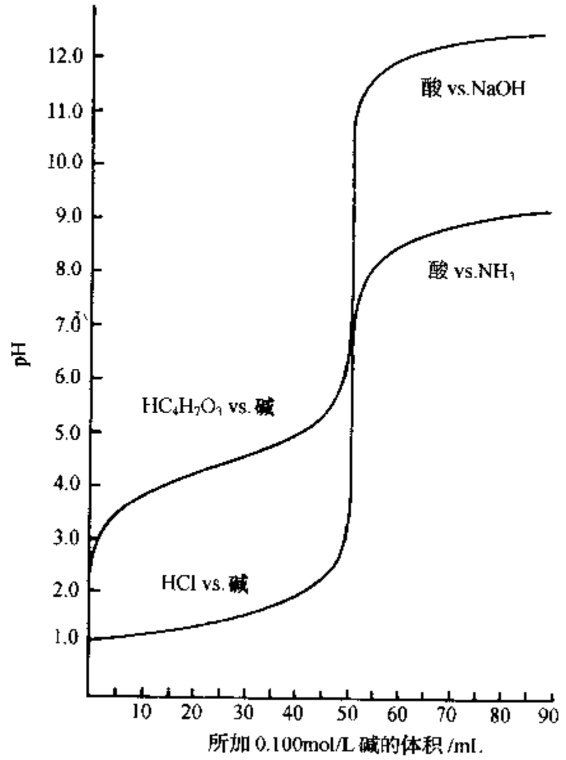


图21.3　25℃时用0.100mmol/L碱(NaOH或NH_3)
滴定50.0mL的0.100mol/L酸(HCl或$HC_4H_7O_3$)

(b) 加入30.0mL NaOH时，HCl剩余2.00mmol，则

$$\frac{2.00\text{mmol}}{80.0\text{mL}}=0.0250\text{mol/L } H_3O^+ \qquad pH=1.602$$

(c) 加入60.0mL NaOH时，OH^-过量1.00mmol，则

$$\frac{1.00\text{mmol } OH^-}{110\text{mL}}=0.00909\text{mol/L } OH^- \qquad pOH=2.041 \quad 即 \quad pH=11.959$$

21.204　见图21.3中NaOH溶液滴定$HC_4H_7O_3$溶液的滴定曲线，求当加入NaOH溶液的体积分别为20.0mL，0.0mL，70.0mL时溶液的pH值，已知在当时的离子强度下$HC_4H_7O_3$的$pK'_a=4.39$。

解

$$HC_4H_7O_3+H_2O \rightleftharpoons C_4H_7O_3^-+H_3O^+$$

$$K'_a=\frac{[C_4H_7O_3^-][H_3O^+]}{[HC_4H_7O_3]}=10^{-4.39}=4.07\times10^{-5}$$

(a) 当NaOH加入量为20.0mL时，生成2.00mmol的$C_4H_7O_3^-$，有3.00mmol的$HC_4H_7O_3$过量，则

$$K'_a=\frac{(2.00)[H_3O^+]}{3.00}=4.07\times10^{-5} \qquad 则 \quad [H_3O^+]=6.1\times10^{-5} \qquad 即 \quad pH=4.21$$

(b) 当NaOH加入量为30.0mL时，生成3.00mmol的$C_4H_7O_3^-$，有2.00mmol的$HC_4H_7O_3$过量，则

$$K'_a=\frac{(3.00)[H_3O^+]}{2.00}=4.07\times10^{-5} \qquad 则 \quad [H_3O^+]=2.7\times10^{-5} \qquad 即 \quad pH=4.57$$

(c) 当NaOH加入量为70.0mL时，$HC_4H_7O_3$完全被中和，且有2.00mmol的NaOH过量，则

$$\frac{2.00\text{mmol } OH^-}{120\text{mL}}=0.0167\text{mol/L } OH^- \qquad 则 \quad pOH=1.78 \qquad pH=12.22$$

21.205　见图21.3中NH_3溶液滴定HCl溶液的滴定曲线，求当溶液的pH值为3.00和8.00时加入NH_3溶液的体积分别为多少。

解　(a) 当pH=3.00时，HCl还剩余0.00100mol/L。所加的NH_3都转化成NH_4^+，且过量

的 HCl 抑制其水解。设最后溶液的总体积为 V_t，则

反应的 HCl 的物质的量＝反应的 NH_3 的物质的量

$$(5.00\text{mmol})-0.00100V_t=(0.100)(V_t-50.0\text{mL}) \qquad 则\ V_t=10.0/0.101=99.0\text{mL}$$

$$V_{NH_3}=V_t-50.0\text{mL}=49.0\text{mL}$$

(b) 当 pH=8.00 时 NH_3 肯定过量，则溶液成为缓冲溶液

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^- \qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$$

因为$[OH^-]=1.0\times10^{-6}$mol/L　　则

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}=\frac{1.8\times10^{-5}}{1.0\times10^{-6}}=18$$

所以总共需要加入 52.8mL HCl 溶液。

21.206 已知溴甲酚绿的 $pK_a=4.95$，则其适合作为图 21.3 四种滴定中的哪一个滴定的终点指示剂？

解答 溴甲酚绿的变色点为 pH=4.95，所以其适合于滴定突跃范围包括 pH=4.95 的滴定，也即有强酸参预的滴定过程（HCl+NaOH 和 $HCl+NH_3$）。

21.207 溴酚蓝是一种 $K_a=5.84\times10^{-5}$的指示剂，则在 pH=4.84 时其碱式所占的比例为多少？

解答 以 HBb 表示溴酚蓝，则

$$HBb+H_2O \rightleftharpoons Bb^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[Bb^-][H_3O^+]}{[HBb]}=\frac{[Bb^-](10^{-4.84})}{[HBb]}=5.84\times10^{-5} \quad 则 \quad \frac{[Bb^-]}{[HBb]}=4.04$$

$$碱式所占的比例=\frac{[Bb^-]}{[Bb^-]+[HBb]}\times100\%=\frac{4.04}{1.00+4.04}\times100\%=0.80\times100\%=80\%$$

21.208 求用 NH_3 溶液滴定 β-羟基丁酸溶液到终点时溶液的 pH 值和$[NH_3]$为多少？浓度见图 21.3。已知在当时的离子强度下 β-羟基丁酸的 $K_a'=4.1\times10^{-5}$。

解答　$A^-+H_2O \rightleftharpoons HA+OH^-$　　$NH_4^++H_2O \rightleftharpoons NH_3+H_3O^+$

初始时$[NH_4^+]=[A^-]=0.050$mol/L；终点时

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.1\times10^{-5}} \qquad \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} \tag{1}$$

假设 NH_3 与 HA 的浓度相等，$[NH_4^+]$和$[A^-]$也与初始值相差不大，则两式相除得

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]}=\frac{1.8\times10^{-5}}{4.1\times10^{-5}}=0.44$$

再乘以$[H_3O^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$，得$[OH^-]=6.6\times10^{-8}$　则 pH=6.82

代入到(1)的第二式中得

$$\frac{[NH_3]\left(\frac{1.0\times10^{-14}}{6.6\times10^{-8}}\right)}{0.050}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} \quad 则 \quad [NH_3]=1.8\times10^{-4}\text{mol/L}$$

21.209 某酸性指示剂的 $K_a=3.0\times10^{-5}$，其酸式为红色，碱式为蓝色。则(a)要使指示剂从红色占 75%变到蓝色占 75%，pH 值的改变量为多少？(b)此指示剂适合指示图 21.3中哪一个滴定过程？

解答 (a)

$$[H^+]=\frac{K_a[酸]}{[碱]}$$

$$75\%红色：\quad [H^+]=\frac{(3.0\times10^{-5})(75)}{25}=9.0\times10^{-5} \qquad pH=4.05$$

$$75\%蓝色：\quad [H^+]=\frac{(3.0\times10^{-5})(25)}{75}=1.0\times10^{-5} \qquad pH=5.00$$

则 pH 值的改变量=5.00−4.05=0.95

(b) 此指示剂在 pH=4～5 的范围内变色，图 21.3 中两个 HCl 参预的滴定过程的滴定突跃范围包括 pH=4～5；所以此指示剂适合于这两个滴定。对于 $HC_4H_7O_3$ 的滴定，可看出其滴定突跃接近于终点，则需在更高的 pH 点变色的指示剂。

第22章 多相平衡及其他平衡

注意:在作本章题目前,先熟悉表22.1和表22.3。

22.1 溶解平衡

22.1 在25℃时把固体AgCl加入到水中并振荡,形成Ag^+浓度为1.0×10^{-5}mol/L的溶液,求AgCl的K_{sp}。

解答

$$AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$K_{sp}=[Ag^+][Cl^-] \qquad [Ag^+]=[Cl^-]=1.0\times10^{-5}$$

$$K_{sp}=(1.0\times10^{-5})(1.0\times10^{-5})=1.0\times10^{-10}$$

22.2 已知$Mg(OH)_2$的$K_{sp}=1.2\times10^{-11}$,求$Mg(OH)_2$在水中的溶解度。

解答 $Mg(OH)_2\rightleftharpoons Mg^{2+}+2OH^-$ $\qquad K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2$

设$[Mg^{2+}]=x$,则$[OH^-]=2x$,$K_{sp}=(x)(2x)^2=4x^3=1.2\times10^{-11}$。

这里$2x$是OH^-的浓度,是镁离子浓度的两倍。在K_{sp}的表达式中,OH^-的浓度指数为2。因此

$$x=1.4\times10^{-4}=[Mg^{2+}] \qquad 2x=2.8\times10^{-4}=[OH^-]$$

验证: $K_{sp}=(1.4\times10^{-4})(2.8\times10^{-4})^2=1.1\times10^{-11}$

22.3 已知下列各化合物的溶解度(单位为mol/L),求其溶度积。

(a) $BaSO_4$, 1.05×10^{-5}mol/L (b) TlBr, 1.9×10^{-3}mol/L (c) $Mg(OH)_2$, 1.21×10^{-4}mol/L (d) $Ag_2C_2O_4$, 1.15×10^{-4}mol/L (e) $La(IO_3)_3$, 7.8×10^{-4}mol/L

解答 (a) $K_{sp}=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]=(1.05\times10^{-5})^2=1.1\times10^{-10}$

(b) $K_{sp}=[Tl^+][Br^-]=(1.9\times10^{-3})^2=3.6\times10^{-6}$

(c) $K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2=(1.21\times10^{-4})(2.42\times10^{-4})^2=7.09\times10^{-12}$

(d) $K_{sp}=[Ag^+]^2[C_2O_4^{2-}]=(2.30\times10^{-4})^2(1.15\times10^{-4})=6.1\times10^{-12}$(假设$C_2O_4^{2-}$离子不发生水解)

(e) $K_{sp}=[La^{3+}][IO_3^-]^3=(7.8\times10^{-4})(3\times7.8\times10^{-4})^3=1.0\times10^{-11}$

22.4 已知CuI的$K_{sp}=5\times10^{-12}$,求在1.0L浓度为0.10mol/L的NaI溶液中能够溶解多少摩尔的CuI?

解答 $K_{sp}=[Cu^+][I^-]=5\times10^{-12}$ $\qquad [I^-]=0.10$mol/L $\qquad [Cu^+]=5\times10^{-11}$mol/L

22.5 已知A_2X_3的$K_{sp}=1.1\times10^{-23}$,假设其离子均不与水发生反应,求其在纯水中的溶解度。

解答 $A_2X_3\longrightarrow 2A^{3+}+3X^{2-}$ $\qquad K_{sp}=[A^{3+}]^2[X^{2-}]^3=1.1\times10^{-23}$

设A_2X_3的溶解度为y,则$[A^{3+}]=2y$,$[X^{2-}]=3y$,代入得

$$(2y)^2(3y)^3=108y^5=1.1\times10^{-23} \qquad y=1.0\times10^{-5}\text{mol/L}$$

22.6 CaF_2饱和水溶液中的氟离子浓度为4.1×10^{-4}mol/L。忽略水解,求CaF_2的K_{sp}。

解答

$$[Ca^{2+}]=\frac{1}{2}[F^-]=2.05\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$K_{sp}=[Ca^{2+}][F^-]^2=(2.05\times10^{-4})(4.1\times10^{-4})^2=3.4\times10^{-11}$$

22.7 把$Ni(OH)_2$加入到水中振荡,求达到溶解平衡时溶液中Ni^{2+}的浓度。

解答 $Ni(OH)_2\rightleftharpoons Ni^{2+}+2OH^-$ $\qquad K_{sp}=[Ni^{2+}][OH^-]^2=2\times10^{-16}$

设$x=[Ni^{2+}]$,则$[OH^-]=2x$

$$x(2x)^2=4x^3=2\times10^{-16}\qquad x=4\times10^{-6}\,\text{mol/L}$$

22.8 求 AgCl 在 0.20mol/L $AgNO_3$ 溶液中的溶解度。

解

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=1\times10^{-10}$$

设$[Cl^-]=x$，则$[Ag^+]=0.20+x\simeq0.20$

$$0.20x=1\times10^{-10}\qquad x=5\times10^{-10}\,\text{mol/L}$$

22.9 AgCl 和 $Mg(OH)_2$ 哪一个在水中溶解的物质的量大？只用 K_{sp}值的相对大小能否预测其相对溶解度的大小？

解 AgCl 的溶解反应式见题 22.8

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+}+2OH^- \qquad K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$$

设$[Mg^{2+}]=x$，则$[OH^-]=2x$

$$x(2x)^2=4x^3=1.2\times10^{-11}$$

解之得　$x=1.4\times10^{-4}\,\text{mol/L}$

虽然 AgCl 的 K_{sp}比 $Mg(OH)_2$ 的大，但 $Mg(OH)_2$ 的溶解度更大。造成这一现象的原因是 $Mg(OH)_2$的 K_{sp}表达式中含有平方。

表 22.1　25℃时的溶度积

AgBr	5.0×10^{-13}	$CaCO_3$	1×10^{-8}	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}
AgCN	2.2×10^{-16}	CaF_2	3.4×10^{-11}	$Mn(OH)_2$	4×10^{-14}
$Ag_2C_2O_4$	6×10^{-13}	$CaSO_4$	2×10^{-4}	MnS	2.5×10^{-10}
AgCl	1×10^{-10}	$Cd(OH)_2$	4.5×10^{-15}	$Ni(OH)_2$	2×10^{-16}
Ag_2CrO_4	9×10^{-12}	CdS	8×10^{-27}	NiS	2×10^{-21}
AgI	1.5×10^{-16}	CoS	3×10^{-26}	$PbCO_3$	3.3×10^{-14}
AgOCN	2.3×10^{-7}	CuI	5×10^{-12}	$PbCl_2$	1.7×10^{-4}
AgOH	1.5×10^{-8}	$Cu(OH)_2$	1×10^{-19}	PbF_2	3.6×10^{-8}
Ag_2S	1.6×10^{-49}	CuS	8.5×10^{-36}	PbI_2	1.4×10^{-8}
AgSCN	1.1×10^{-12}	$Fe(OH)_2$	1.6×10^{-14}	$Pb(IO_3)_2$	2.5×10^{-13}
Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}	$Fe(OH)_3$	1.1×10^{-36}	$PbSO_4$	2×10^{-8}
$Al(OH)_3$	2×10^{-33}	FeS	3.7×10^{-19}	$RaSO_4$	4×10^{-11}
$BaCO_3$	5×10^{-9}	Hg_2Cl_2	2×10^{-18}	SrF_2	2.9×10^{-9}
$BaCrO_4$	2.4×10^{-10}	Hg_2I_2	1.2×10^{-28}	$SrSO_4$	2.8×10^{-7}
BaF_2	1.7×10^{-6}	$MgCO_3$	2.6×10^{-5}	$Zn(OH)_2$	1.8×10^{-14}
$BaSO_4$	1×10^{-10}	MgF_2	6.5×10^{-9}	ZnS	1.2×10^{-22}

22.10 微溶盐 MX 和 QX_2 的 K_{sp}值都为 4.0×10^{-18}，哪种盐的溶解度大？作出解释。

解 同题 22.9

$$MX \rightleftharpoons M^{n+}+X^{n-} \qquad K_{sp}=[M^{n+}][X^{n-}]=4.0\times10^{-18}$$

$$QX_2 \rightleftharpoons Q^{2n+}+2X^{n-} \qquad K_{sp}=[Q^{2n+}][X^{n-}]^2=4.0\times10^{-18}$$

解得　$[M^{n+}]=2.0\times10^{-9}$　　$[Q^{2n+}]=1.0\times10^{-6}$

则 QX_2 更易溶解。

22.11 $PbSO_4$ 在水中的溶解度为 0.038g/L，求其 K_{sp}值。

解

$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}+SO_4^{2-}$$

把浓度的单位由 g/L 化成 mol/L

$$0.038\ \text{g/L}=\frac{0.038\ \text{g/L}}{303\ \text{g/mol}}=1.25\times10^{-4}\ \text{mol/L}$$

因为 1.25×10^{-4}mol 的 $PbSO_4$ 溶于水中产生 Pb^{2+} 和 SO_4^{2-} 各 1.25×10^{-4}mol，则

$$K_{sp}=[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]=(1.25\times10^{-4})(1.25\times10^{-4})=1.6\times10^{-8}$$

这一方法可用于任何其离子不发生水解或生成可溶性配合物的不溶盐（而硫化物、碳酸盐、磷酸盐及许多过渡金属盐（如铁），都必须考虑其水解性，在某些情况下还要考虑其是否生成配合物）。

22.12 $AgCrO_4$ 在水中的溶解度为 0.044g/L，求其 K_{sp}值。

解

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

把浓度的单位由 g/L 化成 mol/L

$$0.044\text{g/L}=\frac{0.044\text{g/L}}{332\text{g/mol}}=1.3\times10^{-4}\text{mol/L}$$

因为 1mol 的 Ag_2CrO_4 溶于水中产生 2mol Ag^+ 和 1mol CrO_4^{2-}，则

$$[Ag^+]=2(1.3\times10^{-4})=2.6\times10^{-4}\qquad [CrO_4^{2-}]=1.3\times10^{-4}$$

$$K_{sp}=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=(2.6\times10^{-4})^2(1.3\times10^{-4})=8.8\times10^{-12}$$

22.13 饱和的 $Ag_2C_2O_4$ 溶液中 Ag^+ 离子的浓度为 2.3×10^{-4}mol/L。求 $Ag_2C_2O_4$ 的 K_{sp}。

解答

$$Ag_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + C_2O_4^{2-}$$

由溶解反应式可以看出 $C_2O_4^{2-}$ 的浓度为 Ag^+ 的浓度的一半，则

$$K_{sp}=[Ag^+]^2[C_2O_4^{2-}]=(2.3\times10^{-4})^2\left(\frac{2.3\times10^{-4}}{2}\right)=6\times10^{-12}$$

22.14 求下列各盐的 K_{sp} 值，溶解度单位为 g/L。(a) CaC_2O_4 0.0055g/L　(b) $BaCrO_4$ 0.0037g/L　(c) CaF_2 0.017g/L

解答

(a) $\left(\frac{0.0055\text{g } CaC_2O_4}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{mol}}{128\text{g}}\right)=4.3\times10^{-5}\text{mol/L}$

$K_{sp}=[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]=(4.3\times10^{-5})^2=1.8\times10^{-9}$　（假设 $C_2O_4^{2-}$ 不发生水解）

(b) $\left(\frac{0.0037\text{g } BaCrO_4}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{mol}}{253\text{g}}\right)=1.46\times10^{-5}\text{mol/L}$　$K_{sp}=(1.46\times10^{-5})^2=2.1\times10^{-10}$

(c) $\left(\frac{0.017\text{g } CaF_2}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{mol}}{78.0\text{g}}\right)=2.2\times10^{-4}\text{mol/L}$

$K_{sp}=[Ca^{2+}][F^-]^2=(2.2\times10^{-4})(4.4\times10^{-4})^2=4.3\times10^{-11}$

22.15 ML_2（相对分子质量为 60）在水中的溶解度为 2.4×10^{-4}g/L，求其 K_{sp}。

解答　$[M^{2+}]=\frac{2.4\times10^{-5}\text{g}/0.100\text{L}}{60\text{g/mol}}=4.0\times10^{-6}\text{mol/L}$　$[L^-]=8.0\times10^{-6}\text{mol/L}$

$$K_{sp}=[M^{2+}][L^-]^2=(4.0\times10^{-6})(8.0\times10^{-6})^2=2.6\times10^{-16}$$

22.16 在 pH=8.0 的溶液中，$Fe(OH)_3$ 的溶解度（以 mol/L 表示）是多少？已知 $Fe(OH)_3$ 的 $K_{sp}=1.0\times10^{-36}$。

解答

$$Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe^{3+}+3OH^-$$

$$K_{sp}=[Fe^{3+}][OH^-]^3=1.0\times10^{-36}\qquad [Fe^{3+}]=\frac{1.0\times10^{-36}}{(1.0\times10^{-8})^3}=1.0\times10^{-12}\text{mol/L}$$

22.17 已知 $Cu(OH)_2$ 的 $K_{sp}=1.0\times10^{-19}$，其溶解度是多少？

解答

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu^{2+}+2OH^-$$

$$K_{sp}=[Cu^{2+}][OH^-]^2=1\times10^{-19}\qquad (x)(2x)^2=1\times10^{-19}$$

则　$x=3\times10^{-7}$

22.18 M_2X，QY_2，PZ_3 三种微溶盐具有相同的溶解度，它们的 K_{sp} 值是何关系？

解答　设微溶盐的溶解度为 w，则

$$[M^+]=2w\qquad [X^{2-}]=w\qquad K_{sp}=4w^3$$

$$[Q^{2+}]=w\qquad [Y^-]=2w\qquad K_{sp}=4w^3$$

$$[P^{3+}]=w\qquad [Z^-]=3w\qquad K_{sp}=27w^4$$

因为 w 很小，则　$K_{sp}(M_2X)=K_{sp}(QY_2)>K_{sp}(PZ_3)$

22.19 (a)求 25℃时 SrF_2 的溶解度，分别以 mol/L 和 mg/cm³ 为单位。(b)在 SrF_2 的饱和溶液中，Sr^{2+} 和 F^- 的浓度分别为多少（以 mol/L 为单位）？

解答　假设氟离子不发生水解，(a) $K_{sp}=[Sr^{2+}][F^-]^2=2.9\times10^{-9}$，$F^-$ 的浓度为 Sr^{2+} 的浓度的二倍，则

$$(x)(2x)^2=2.9\times10^{-9}=4x^3\qquad x=9.0\times10^{-4}=[Sr^{2+}]$$

$$\left(\frac{9.0\times10^{-4}\text{mol } SrF_2}{\text{L}}\right)\left(\frac{125.6\text{g}}{\text{mol}}\right)=0.11\text{ g/L}=0.11\text{ mg/cm}^3$$

(b) $[Sr^{2+}]=9.0\times10^{-4}\text{mol/L}$　$[F^-]=1.8\times10^{-3}\text{mol/L}$

22.20 求 $Pb(IO_3)_2$ 的溶解度，分别以(a) mol/L 和(b) g/L 为单位。

解 (a) 设 $Pb(IO_3)_2$ 的溶解度为 x，则$[Pb^{2+}]=x$，$[IO_3^-]=2x$

由 $[Pb^{2+}][IO_3^-]^2=K_{sp}$　得 $(x)(2x)^2=2.5\times10^{-13}$

解得 $x=4.0\times10^{-5}$

(b) $Pb(IO_3)_2$ 的溶解度$=(4.0\times10^{-5}mol/L)(557g/mol)=0.022g/L$

22.21 当溶液中$[Ag^+]=4\times10^{-3}$时，求$[Cl^-]$必须大于多少时才能产生 AgCl 沉淀？

解 $[Ag^+][Cl^-]=K_{sp}$　$(4\times10^{-3})[Cl^-]=1.0\times10^{-10}$　$[Cl^-]=2\times10^{-8}$

可见$[Cl^-]$必须大于 2×10^{-8}mol/L 时才能产生 AgCl 沉淀。这与前面的不一样，前面的两种生成沉淀的离子是分别加入溶液中的。而本题是另外一种情况，也即在溶液中 Ag^+ 的浓度已定的情况下加入可溶性氯化物使其生成沉淀。

22.22 求 AgCl 在 0.10mol/L $BaCl_2$ 溶液中的溶解度。

解 $BaCl_2$ 电离出的 Cl^- 浓度$[Cl^-]=0.20mol/L$　$[Ag^+][Cl^-]=1.0\times10^{-10}$

$$[Ag^+]=\frac{1.0\times10^{-10}}{0.20}=5.0\times10^{-10}mol/L$$

22.23 $Fe(OH)_2$ 在水中的溶解度是 2×10^{-5}mol/L，求其 K_{sp}值。

解
$$Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe^{2+}+2OH^-$$
$$K_{sp}=[Fe^{2+}][OH^-]^2=(2\times10^{-5})(4\times10^{-5})^2=3\times10^{-14}$$

22.24 在 450mL 的水中能够溶解多少 $BaSO_4$？

解
$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+}+SO_4^{2-}\qquad K_{sp}=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]=1\times10^{-10}$$

$x^2=1\times10^{-10}$　$x=1\times10^{-5}$　$(1\times10^{-5}mol/L)(0.450L)(233g/mol)=0.001g=1mg$

22.25 在(a) 500mL 水，(b) 500mL 的 0.10mol/LKI 溶液，(c) 500mL 含有 1.33g$Pb(NO_3)_2$ 的溶液中分别能够溶解多少 PbI_2？

解
$$PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+}+2I^-\qquad K_{sp}=[Pb^{2+}][I^-]^2=1.4\times10^{-8}$$

(a) 设 $x=[Pb^{2+}]$，则$[I^-]=2x$

$4x^3=1.4\times10^{-8}$　$x=(1.5\times10^{-3}mol/L)$

$(1.5\times10^{-3}mol/L)(0.500L)(461g/mol)=0.35g$

(b) $[Pb^{2+}](0.10)^2=1.4\times10^{-8}$　$[Pb^{2+}]=1.4\times10^{-6}mol/L$

$(1.4\times10^{-6}\ mol/L)(0.500L)(461g/mol)=3.2\times10^{-4}g=0.32mg$

(c) $[1.33g\ Pb(NO_3)_2]\left(\frac{1mol}{331g}\right)\left(\frac{1}{0.500L}\right)=8.04\times10^{-3}mol/L$

如果设 PbI_2 的浓度为 y，则$[I^-]=2y$

$$(8.04\times10^{-3})(2y)^2=1.4\times10^{-8}\qquad y=6.6\times10^{-4}mol/L$$
$$(6.6\times10^{-4}mol/L)(0.500L)(461g/mol)=0.15g$$

22.26 当把 0.25mol/L 的 NaF 溶液和 0.015mol/L 的 $Ba(NO_3)_2$ 溶液各 100mL 相混合，能否产生 BaF_2 沉淀？

解 $(25mmol\ F^-)/(200\ mL)=0.125mol/L$　$(1.5mmol\ Ba^{2+})/(200\ mL)=0.0075mol/L$

$BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{2+}+2F^-$　$K_{sp}=[Ba^{2+}][F^-]^2=1.7\times10^{-6}$

如果没有沉淀产生，则物质的量浓度的乘积 Q 为

$$Q=[Ba^{2+}][F^-]^2=(7.5\times10^{-3})(0.125)^2=1.2\times10^{-4}$$

因为 Q 大于 K_{sp}，则会有沉淀产生。

22.27 当把含 0.100mol/L Pb^{2+} 的溶液和含 0.30mol/L Cl^- 的溶液各 100mL 相混合，能否产生沉淀？

解 假设没有沉淀产生且混合后的体积为 200mL，则 Pb^{2+} 和 Cl^- 的浓度分别为 0.050 和 0.15mol/L

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+}+2Cl^-\qquad K_{sp}=[Pb^{2+}][Cl^-]^2=1.7\times10^{-4}$$

如果没有沉淀产生，则$[Pb^{2+}][Cl^-]^2=(0.050)(0.15)^2=1.1\times10^{-3}$。因为其大于 K_{sp}，则必会有沉

淀产生。

22.28 在$[Mg^{2+}]$为0.10mol/L的溶液中，要使不生成$Mg(OH)_2$沉淀，则pH的最大值为多少？

解 $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+}+2OH^-$　　$K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$

只要OH^-的浓度大于$Mg(OH)_2$在水中溶解平衡时OH^-的浓度，就会有沉淀产生。在此溶液中$[Mg^{2+}]=0.10mol/L$，则

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$$

$$[OH^-]^2=\frac{1.2\times10^{-11}}{0.10}=1.2\times10^{-10}\qquad [OH^-]=1.1\times10^{-5}\qquad pOH=4.96\qquad pH=9.04$$

22.29 当把含有0.0010mol Ag^+的溶液和0.100mol/L HCl溶液各50mL相混合后，则溶液中还剩余多少Ag^+？

解 从题中可知混合溶液的总体积为100mL，其中Cl^-的初始含量为$(50.0mL)\times(0.100mmol/mL)=5.00mmol=0.00500mol$，设平衡时溶液中$Ag^+$为$x$ mol，则有$0.0010-x\approx0.0010mol$的银离子和等量的氯离子沉淀，而溶液中剩余的氯离子为0.0040mol，则

$$[Cl^-]=\frac{0.0040mol}{0.100L}=0.040mol/L\qquad K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=[Ag^+](0.040)=1\times10^{-10}$$

$$[Ag^+]=\frac{1\times10^{-10}}{0.040}=2.5\times10^{-9}mol/L\qquad x=(2.5\times10^{-9}mol/L)(0.100L)=2.5\times10^{-10}mol$$

22.30 把50.0mL的0.20mol/L $Pb(NO_3)_2$溶液加入到50.0mL的1.5mol/L NaCl溶液中，则溶液中还剩余质量为多少的Pb^{2+}？

解 从题中可知混合溶液的总体积为100.0mL，其中Pb^{2+}和Cl^-的初始含量分别为

$$(50.0mL)(0.20\ mmol/mL)=10mmol\ Pb^{2+}\qquad (50.0mL)(1.5mmol/mL)=75mmol\ Cl^-$$

$$Pb^{2+}+2Cl^- \longrightarrow PbCl_2$$

假设Pb^{2+}完全沉淀，则溶液中Cl^-的含量为75mmol−20mmol=55mmol，即$[Cl^-]=0.55mol/L$，则

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+}+2Cl^-\qquad K_{sp}=[Pb^{2+}][Cl^-]^2=1.7\times10^{-4}$$

$$[Pb^{2+}]=\frac{1.7\times10^{-4}}{(0.55)^2}=5.6\times10^{-4}mol/L\qquad (5.6\times10^{-4}mol/L)(0.100L)(208g/mol)=12mg$$

22.31 在0.100mol/L的$Mg(NO_3)_2$溶液中加入NaOH，求当溶液的pH为多少时开始产生$Mg(OH)_2$沉淀？

解 沉淀前Mg^{2+}的浓度为0.100mol/L，则

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+}+2OH^-\qquad K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$$

$$0.100(x^2)=1.2\times10^{-11}\qquad x=1.1\times10^{-5}mol/L=[OH^-]$$

$$[H_3O^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.1\times10^{-5}}=9.1\times10^{-10}\qquad pH=9.04$$

22.32 把100mL的0.100mol/L的$MgCl_2$溶液加入到100mL的0.200mol/L的NaOH溶液中，求混合溶液中OH^-的浓度。

解 10.0mmol Mg^{2+}与20.0mmol OH^-相混合后产生10.0mmol $Mg(OH)_2$沉淀，而$Mg(OH)_2$在水中的溶解情况由其K_{sp}值确定。

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg^{2+}+2OH^-\qquad K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$$

设平衡时$[Mg^{2+}]=x$，则$[OH^-]=2x$，得

$$K_{sp}=x(2x)^2=4x^3=1.2\times10^{-11}\qquad x=1.4\times10^{-4}\qquad 2x=2.8\times10^{-4}=[OH^-]$$

22.33 查表22.1中Hg_2I_2的K_{sp}值，求在Hg_2I_2的饱和溶液中Hg_2^{2+}和I^-的浓度。

解 $Hg_2I_2 \longrightarrow Hg_2^{2+}+2I^-$　　$K_{sp}=[Hg_2^{2+}][I^-]^2=1.2\times10^{-28}$

设$[Hg_2^{2+}]=x$，则$[I^-]=2x$，得

$$4x^3=1.2\times10^{-28}\qquad x=3.1\times10^{-10}mol/L=[Hg_2^{2+}]\qquad 2x=6.2\times10^{-10}mol/L=[I^-]$$

22.34 求在500mL含有0.00010mol Ra^{2+}的溶液中，$[SO_4^{2-}]$必须大于多少时才能产生沉淀？

解 $[Ra^{2+}]=\frac{0.00010mol}{0.500L}=0.00020mol/L$　　$K_{sp}=[Ra^{2+}][SO_4^{2-}]=4\times10^{-11}$

$$[SO_4^{2-}]=(4\times10^{-11})/(0.00020)=2\times10^{-7}\text{mol/L}$$

22.35 在$[Mg^{2+}]=0.0010$mol/L 的溶液中，当$[OH^-]$为下列各值时能否产生 $Mg(OH)_2$ 沉淀(a) 10^{-5}mol/L (b) 10^{-3}mol/L?

解☞ $[Mg^{2+}]=1.0\times10^{-3}$mol/L $K_{sp}=[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$

$$[OH^-]^2=\frac{1.2\times10^{-11}}{1.0\times10^{-3}}=1.2\times10^{-8}\qquad [OH^-]=1.1\times10^{-4}\text{mol/L}$$

(a) $[OH^-]$小于$[OH^-]_{饱和}$，则没有沉淀产生。

(b) $[OH^-]$大于$[OH^-]_{饱和}$，则有沉淀产生。

22.36 把 AgCl 加入水中振荡，直到形成饱和溶液，然后滤去固体，在 100mL 的滤液中加入 100mL 0.030mol/L 的 NaBr 溶液，问是否有沉淀生成?

解☞ 在 AgCl 溶液中，$[Ag^+]=\sqrt{K_{sp}}=1\times10^{-5}$，当稀释到 200mL 时$[Ag^+]=0.5\times10^{-5}$，$[Br^-]=0.015$，则在稀释后的溶液中离子的物质的量浓度的乘积 Q 为

$$Q=[Ag^+][Br^-]=(0.5\times10^{-5})(0.015)=7.5\times10^{-8}$$

因为 $Q>K_{sp}$，则必有沉淀生成。每 mL 溶液中 AgBr 的最大物质的量为

$$\frac{0.5\times10^{-5}\text{mol}}{200\text{mL}}=2.5\times10^{-8}\text{mol/mL}$$

22.2 竞争反应

22.37 CaF_2 和 SrF_2 共存时，求各自的溶解度。

解☞ 因为有共同的氟离子，则二者的溶解度互相影响。又因为 SrF_2 的 K_{sp}比 CaF_2 的 K_{sp}大得多，所以可假设绝大部分 F^- 由 SrF_2 提供，先求在没有 CaF_2 的情况下 SrF_2 的溶解度。

设 SrF_2 的溶解度为 x mol/L，则$[Sr^{2+}]=x$，$[F^-]=2x$，得

$$4x^3=K_{sp}=2.9\times10^{-9}\quad 或\quad x=9\times10^{-4}$$

而因为

$$[Ca^{2+}]=\frac{K_{sp}}{[F^-]^2}=\frac{3.4\times10^{-11}}{(2\times9\times10^{-4})^2}=1.0\times10^{-5}$$

则 CaF_2 的溶解度为 1×10^{-5}mol/L。

验证：因为 CaF_2 电离出的氟离子的浓度(2.0×10^{-5}mol/L)远小于 SrF_2 电离出的氟离子的浓度(1.8×10^{-3}mol/L)，故原假设是合理的。

22.38 溶液中 AgSCN 和 AgBr 共存时，求各自的溶解度。

解☞ 因为二者的 K_{sp}相差不大，所以不能采用题 22.37 中的方法，两个溶解平衡必须同时考虑。

$$[Ag^+][SCN^-]=1.1\times10^{-12}\tag{1}$$

$$[Ag^+][Br^-]=5.0\times10^{-13}\tag{2}$$

(1)式除以(2)式得

$$\frac{[SCN^-]}{[Br^-]}=2.2\tag{3}$$

有电荷平衡式

$$[SCN^-]+[Br^-]=[Ag^+]\tag{4}$$

(4)式除以$[Br^-]$得

$$\frac{[SCN^-]}{[Br^-]}+\frac{[Br^-]}{[Br^-]}=\frac{[Ag^+]}{[Br^-]}\tag{5}$$

把(3)式代入得

$$2.2+1.0=3.2=\frac{[Ag^+]}{[Br^-]}\tag{6}$$

把(6)式代入(2)式并解之得$[Br^-]=4.0\times10^{-7}$。把这一结果代入(1)式和(2)式得$[Ag^+]=1.2\times10^{-6}$，$[SCN^-]=9\times10^{-7}$，则 AgSCN 和 AgBr 的溶解度分别为 9×10^{-7}mol/L 和 4.0×10^{-7}mol/L。

22.39 把 Ag_2SO_4 和 $SrSO_4$ 都加入到水中振荡，求所得饱和溶液中$[Ag^+]$和$[Sr^{2+}]$的值。

解☞ $Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}$ $K_{sp}=1.5\times10^{-5}=[Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$

$$SrSO_4 \longrightarrow Sr^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_{sp}=2.8\times10^{-7}=[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$$

因为 Ag_2SO_4 的 K_{sp} 比 $SrSO_4$ 的 K_{sp} 大得多且其为三个离子浓度的乘积，则说明银盐的溶解度要大得多，因此可假设由 $SrSO_4$ 离解的 SO_4^{2-} 可忽略，则

对于 Ag_2SO_4，设 $[SO_4^{2-}]=x$，则

$$K_{sp}=(2x)^2(x)=1.5\times10^{-5} \qquad x=1.55\times10^{-2} \qquad [Ag^+]=2x=3.1\times10^{-2}$$

对于 $SrSO_4$：$K_{sp}=[Sr^{2+}](1.55\times10^{-2})=2.8\times10^{-7}$　　$[Sr^{2+}]=1.8\times10^{-5}$

注意：因为 $SrSO_4$ 电离出的 SO_4^{2-} 的浓度(2.8×10^{-5}mol/L)远小于 Ag_2SO_4 电离出的 SO_4^{2-} 的浓度(1.6×10^{-2}mol/L)，则原假设是合理的。

22.40 求 Ag_2CrO_4 和 $Ag_2C_2O_4$ 均饱和的溶液中 $[Ag^+]$ 的值。

解答 假设没有 CrO_4^{2-} 发生水解，因为两种盐的溶解度非常接近，则都不能忽略。

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_{sp}=9.0\times10^{-12}=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$$Ag_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + C_2O_4^{2-} \qquad K_{sp}=6.0\times10^{-12}=[Ag^+]^2[C_2O_4^{2-}]$$

由电荷平衡式得

$$0.5[Ag^+]=[CrO_4^{2-}]+[C_2O_4^{2-}]=\frac{9.0\times10^{-12}}{[Ag^+]^2}+\frac{6.0\times10^{-12}}{[Ag^+]^2}$$

$$0.5[Ag^+]^3=9.0\times10^{-12}+6.0\times10^{-12}=1.5\times10^{-11} \qquad [Ag^+]=3.1\times10^{-4}\text{mol/L}$$

22.41 求 MgF_2 和 SrF_2 均饱和的溶液中 $[F^-]$ 的值。

解答 假设没有 F^- 发生水解

$$MgF_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2F^- \qquad K_{sp}=[Mg^{2+}][F^-]^2=6.5\times10^{-9}$$

$$SrF_2 \longrightarrow Sr^{2+} + 2F^- \qquad K_{sp}=[Sr^{2+}][F^-]^2=2.9\times10^{-9}$$

因为两种盐的溶解度非常接近，则都不能忽略。已知电荷平衡式为 $[Mg^{2+}]+[Sr^{2+}]=0.5[F^-]$，则

$$\frac{6.5\times10^{-9}}{[F^-]^2}+\frac{2.9\times10^{-9}}{[F^-]^2}=0.5[F^-] \qquad 9.4\times10^{-9}=0.5[F^-]^3 \qquad [F^-]=2.7\times10^{-3}\text{mol/L}$$

22.42 500mL 0.0100mol/L $AgNO_3$ 溶液和 500mL NaCl 与 NaBr 的浓度均为 0.0100mol/L 的溶液相混合，求达到平衡后溶液中的 $[Ag^+]$，$[Cl^-]$，$[Br^-]$ 各为多少？

解答 如果没有沉淀产生，则稀释后溶液中 $[Ag^+]=[Cl^-]=[Br^-]=1/2(0.0100)=0.0050$mol/L，相比之下 AgBr 更难溶，则其必优先沉淀。先假设 AgCl 不沉淀，即只有 Ag^+ 和 Br^- 同时沉淀下去，则在溶液中二者剩余的浓度相等。

$$[Ag^+][Br^-]=[Ag^+]^2=K_{sp}=5.0\times10^{-13} \qquad [Ag^+]=[Br^-]=7.1\times10^{-7}\text{mol/L}$$

现在来检验 AgCl 的离子积：$[Ag^+][Cl^-]=(7.1\times10^{-7})(5.0\times10^{-3})=3.5\times10^{-9}>K_{sp}(AgCl)$，则至少有一部分 AgCl 发生沉淀，也就是说我们前面的假设是错误的。

因为两种盐都有沉淀，则二者的溶度积必须都写出

$$[Ag^+][Cl^-]=1.0\times10^{-10} \tag{1}$$

$$[Ag^+][Br^-]=5.0\times10^{-13} \tag{2}$$

求解三个求知数必须有三个方程，则再列出电荷平衡式

$$0.0100+[Ag^+]=[Cl^-]+[Br^-]+0.0050 \qquad [Cl^-]+[Br^-]-[Ag^+]=0.0050 \tag{3}$$

(1)式除以(2)式得 $[Cl^-]/[Br^-]=200$，则可看出在阴离子的总浓度中 $[Br^-]$ 可忽略，同样由于与两种阴离子都发生沉淀，则在(3)式中 $[Ag^+]$ 也可忽略。由(3)式可得 $[Cl^-]=0.0050$，由(1)式可得

$$[Ag^+]=\frac{1.0\times10^{-10}}{[Cl^-]}=\frac{1.0\times10^{-10}}{0.0050}=2.0\times10^{-8}$$

由(2)式可得

$$[Br^-]=\frac{5.0\times10^{-13}}{[Ag^+]}=\frac{5.0\times10^{-13}}{2.0\times10^{-8}}=2.5\times10^{-5}$$

验证：可见所忽略的 $[Br^-]$ 和 $[Ag^+]$ 均为总浓度的 0.50%，所以原忽略是合理的。

注：饱和 H_2S 溶液的溶解度为 0.10mol/L，从表 21.1 可查出弱酸的 K_a 值。当涉及到沉淀反应时，一般先认为沉淀完全，然后考虑溶解平衡。

22.43 写出含有下列各物质的溶液中存在的化学平衡：(a) NaCl　(b) NaOH　(c) $NaC_2H_3O_2+HC_2H_3O_2$　(d) Na_2S+CuS　(e) $NH_4Cl+NH_3+Mg(OH)_2(s)$

解 从(a)到(e)都有：$2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$，另外从(c)到(e)有

(c) $HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$

(d) $CuS \longrightarrow Cu^{2+} + S^{2-}$　　$S^{2-} + H_2O \longrightarrow HS^- + OH^-$　　$HS^- + H_2O \longrightarrow H_2S + OH$

(e) $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$　　$Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$

22.44 把 Ag_2S 固体加入到 H_2S 在 0.15mol/L 的 H_3O^+ 溶液中形成的饱和溶液（H_2S 的浓度为 0.10mol/L）中振荡，求达到平衡后[Ag^+]为多少？

解 $H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$　　$K_{12} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = 1\times10^{-21}$

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$

当在溶液中 H_2S 和 H_3O^+ 的原始浓度分别为 0.10mol/L 和 0.15mol/L 时，则实际上溶液中 $[H_3O^+]=0.15$，$[H_2S]=0.10$。则

$$K_{12} = \frac{(0.15)^2[S^{2-}]}{(0.10)} = 1\times10^{-21} \qquad [S^{2-}] = \frac{1\times10^{-22}}{0.0225} = 4\times10^{-21}$$

$$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-} \qquad K_{sp} = [Ag^+]^2[S^{2-}] = 1.6\times10^{-49}$$

$$[Ag^+]^2 = \frac{1.6\times10^{-49}}{(4\times10^{-21})} = 4\times10^{-29} \quad 即 \quad [Ag^+] = 6\times10^{-15}\,mol/L$$

22.45 如果在 H_2S 的饱和溶液中$[Zn^{2+}]=0.20mol/L$，求在此溶液中 H^+ 的浓度为多少时才能不产生 ZnS 沉淀？

解 如果不产生 ZnS 沉淀，即$[Zn^{2+}]=0.20mol/L$，则由 K_{sp} 可求得硫离子的浓度

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Zn^{2+}]} = \frac{1.2\times10^{-22}}{0.20} = 6.0\times10^{-22}\,mol/L$$

见题 22.44，得

$$K_{12} = \frac{[H_3O^+]^2(6.0\times10^{-22})}{0.10} = 1\times10^{-21} \qquad [H_3O^+] = 0.4mol/L$$

22.46 某溶液中 HCl 和 H_2S 的浓度分别为 0.15mol/L 和 0.10mol/L，求在此溶液中$[Ni^{2+}]$的最大可能值是多少？

解

$$[S^{2-}] = 4\times10^{-21}$$

$$K_{sp} = [Ni^{2+}][S^{2-}] = 2\times10^{-21} \qquad [Ni^{2+}] = \frac{2\times10^{-21}}{4\times10^{-21}} = 0.5mol/L$$

22.47 在单位体积的溶液中 CoS 溶解的物质的量大于由其 K_{sp} 推算出的溶解度值，通过适当的化学方程式解释这一现象的原因。

解 硫离子溶于水中后并不都以 S^{2-} 的形式存在，其大部分发生如下水解

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

22.48 求 CoS 在含有 0.10mol/LH_2S 和 0.15mol/LH_3O^+ 的溶液中的溶解度。

解 见题 22.44，$[S^{2-}]=4\times10^{-21}$

$$K_{sp} = [Co^{2+}][S^{2-}] = 3\times10^{-26} \qquad [Co^{2+}] = \frac{3\times10^{-26}}{4\times10^{-21}} = 7\times10^{-6}\,mol/L$$

22.49 把 CuS 固体加入到含有0.15moL/LHCl 的 H_2S 饱和溶液（H_2S 的浓度为0.10mol/L）中振荡，求达到平衡后$[Cu^{2+}]$为多少？

解 见题 22.44，$[S^{2-}]=4\times10^{-21}$

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]} = \frac{8.5\times10^{-36}}{4\times10^{-21}} = 2\times10^{-15}$$

22.50 Tl_2S 在无 CO_2 的水中的溶解度为 6.3×10^{-6}mol/L，假设 S^{2-} 的水解产物绝大部分是 HS^-，而 H_2S 忽略不计，则求 Tl_2S 的 K_{sp} 值。

解

$$Tl_2S \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-} \qquad K_{sp} = [Tl^+]^2[S^{2-}]$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_h = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-14}} = 1.0$$

$$[Tl^+] = 2(6.3\times10^{-6}) \qquad [HS^-] = 6.3\times10^{-6}$$

$$K_h=\frac{(6.3\times10^{-6})^2}{[S^{2-}]}=1.0 \qquad [S^{2-}]=(6.3\times10^{-6})^2$$

$$K_{sp}=(6.3\times10^{-6})^2[2(6.3\times10^{-6})]^2=6.3\times10^{-21}$$

22.51 已知在 25℃时 CuS 在纯水中的溶解度为 3.3×10^{-4}g/L，求 CuS 的表观 K_{sp}值。通过精确的测量得到CuS 在 25℃时的 K_{sp}值为 8.5×10^{-36}，试解释为什么实际值比计算值要大？

解
$$CuS \longrightarrow Cu^{2+}+S^{2-}$$

$(3.3\times10^{-4}\text{g/L})(95.6\text{g/mol})=3.5\times10^{-6}\text{mol/L}$　表观 $K_{sp}=(3.5\times10^{-6})^2=1.2\times10^{-11}$

因为 S^{2-} 存在非常严重的水解（溶解于溶液中的 S^{2-} 与存在于溶液中的 S^{2-} 差别很大）。

22.52 如果在 H_2S 的饱和溶液中含有 0.010mol/L 的 Fe^{2+} 和(a)0.20mol/L 的 H^+，(b) 0.0010mol/L 的 H^+，则是否会生成 FeS 沉淀？

解
$$K_1K_2=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-21}$$

(a) $\frac{(0.20)^2[S^{2-}]}{0.10}=1.0\times10^{-21}$ 　　$[S^{2-}]=\frac{1.0\times10^{-22}}{0.040}=2.5\times10^{-21}$

$K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}]=3.7\times10^{-19}$

因为$(0.010)(2.5\times10^{-21})<3.7\times10^{-19}$，所以不会生成 FeS 沉淀。

(b) $\frac{(0.0010)^2[S^{2-}]}{0.10}=1.0\times10^{-21}$ 　　$[S^{2-}]=1\times10^{-16}$

因为$(0.010)(1\times10^{-16})>3.7\times10^{-19}$，所以生成 FeS 沉淀。

22.53 $AgOCOC_6H_5$ 饱和溶液的 pH 值为 8.63，已知 $HOCOC_6H_5$ 的 $K_a=6.5\times10^{-5}$，求 $AgOCOC_6H_5$ 的 K_{sp}值。

解
$$pH=8.63 \qquad pOH=5.37 \qquad [OH^-]=4.3\times10^{-6}$$

$$OCOC_6H_5^-+H_2O\longrightarrow HOCOC_6H_5+OH^-$$

$$K_h=\frac{1.0\times10^{-14}}{6.5\times10^{-5}}=\frac{(4.3\times10^{-6})^2}{[OCOC_6H_5^-]} \qquad [OCOC_6H_5^-]=0.12$$

$$AgOCOC_6H_5\longrightarrow Ag^++OCOC_6H_5^- \qquad K_{sp}=(0.12)^2=1.4\times10^{-2}$$

22.54 在 H_2S 的饱和溶液中，在不产生沉淀的情况下$[Ag^+]$的最大可能值为多少？

解
$$Ag_2S\rightleftharpoons 2Ag^++S^{2-} \qquad K_{sp}=[Ag^+]^2[S^{2-}]=1.6\times10^{-49}$$

$$H_2S+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++HS^- \qquad K_1=\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-7}$$

$$HS^-+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++S^{2-} \qquad K_2=\frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=1.0\times10^{-14}$$

二级离解反应产生的氢离子可忽略不计，则

$$\frac{x^2}{0.10}=1.0\times10^{-7} \qquad x=1.0\times10^{-4}=[H_3O^+]=[HS^-]$$

$$K_2=\frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=\frac{(1.0\times10^{-4})[S^{2-}]}{1.0\times10^{-4}}=1.0\times10^{-14}$$

$$[S^{2-}]=1.0\times10^{-14} \qquad [Ag^+]=\sqrt{\frac{1.6\times10^{-49}}{1.0\times10^{-14}}}=4\times10^{-18}$$

22.55 等体积的 0.0200mol/L $AgNO_3$ 溶液和 0.0200mol/L HCN 溶液混合，求平衡时$[Ag^+]$为多少？

解 先假设完全沉淀　$Ag^++HCN\longrightarrow AgCN+H^+$　则混合溶液中$[H^+]=0.0100$mol/L，考虑到下面的平衡

$$AgCN\rightleftharpoons Ag^++CN^- \qquad K_{sp}=2.2\times10^{-16}=[Ag^+][CN^-]$$

$$HCN\rightleftharpoons H^++CN^- \qquad K_a=6.2\times10^{-10}=\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

因为每水解 1mol CN^- 就会产生 1mol HCN，则 $[Ag^+]=[CN^-]+[HCN]$

$$\frac{2.2\times10^{-16}}{[CN^-]}=[CN^-]+\frac{[CN^-](0.0100)}{6.2\times10^{-10}} \qquad [CN^-]^2=\frac{(2.2\times10^{-16})(6.2\times10^{-10})}{0.0100}$$

$$[CN^-]=3.7\times10^{-12}$$

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[CN^-]}=\frac{2.2\times10^{-16}}{3.7\times10^{-12}}=5.9\times10^{-5}$$

22.56 固体 $SrCO_3$ 在 pH 为 8.60 的缓冲溶液中溶解，平衡后$[Sr^{2+}]=2.2\times10^{-4}$。求 $SrCO_3$ 的 K_{sp}为多少？

解 ☞

$$K_{sp}=[Sr^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$CO_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+OH^- \qquad K_h=\frac{K_w}{K_2}=\frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{K_w}{4.7\times10^{-11}}$$

$$[H_3O^+]=\text{antilog}(-8.6)=2.51\times10^{-9} \qquad [OH^-]=K_w/(2.51\times10^{-9})$$

$$\left(\frac{K_w}{2.51\times10^{-9}}\right)\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{K_w}{4.7\times10^{-11}} \qquad \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{2.51\times10^{-9}}{4.7\times10^{-11}}=53.4$$

溶解于溶液中的 CO_3^{2-} 要么按 1∶1 的物质的量比转变成 HCO_3^-，要么不发生变化，因此

$$[Sr^{2+}]=[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]=53.4[CO_3^{2-}]+[CO_3^{2-}]=54.4[CO_3^{2-}]=2.2\times10^{-4}$$

$$[CO_3^{2-}]=\frac{2.2\times10^{-4}}{54.4} \qquad K_{sp}=(2.2\times10^{-4})\left(\frac{2.2\times10^{-4}}{54.4}\right)=8.9\times10^{-10}$$

22.57 求 25℃时 $CaCO_3$ 在一密封的 pH 为 8.60 的溶液中的溶解度。

解 ☞ 同题 22.56

$$[Ca^{2+}]=[CO_3^{2-}]+[HCO_3^-] \qquad \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}=53.4$$

设 $x=[Ca^{2+}]=54.4[CO_3^{2-}]$

$$K_{sp}=[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]=x\left(\frac{x}{54.4}\right)=\frac{x^2}{54.4}=1.0\times10^{-8}$$

$$x=7.4\times10^{-4}=[Ca^{2+}]$$

22.58 在氨和 Mg^{2+} 浓度分别为 0.010mol/L 和 0.0010mol/L 的溶液中，为使不生成 $Mg(OH)_2$沉淀，则$[NH_4^+]$为多少？

解 ☞ 首先求出不使生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀时溶液中的$[OH^-]$的最大值

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2=1.2\times10^{-11}$$

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{1.2\times10^{-11}}{[Mg^{2+}]}}=\sqrt{\frac{1.2\times10^{-11}}{0.0010}}=\sqrt{1.2\times10^{-8}}=1.1\times10^{-4}$$

现在求出不使 NH_3 水解产生的$[OH^-]$越过 1.1×10^{-4}时所需的$[NH_4^+]$值

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5} \quad 即 \quad \frac{[NH_4^+](1.1\times10^{-4})}{0.010}=1.8\times10^{-5}$$

则得$[NH_4^+]=1.6\times10^{-3}$(因为 0.010mol/L 氨溶液中只发生少量的电离，特别是在有过量的 NH_4^+ 存在的情况下，所以可认为$[NH_3]$近似地等于 0.010)。

22.59 求 AgCN 在 pH 值为 3.00 的缓冲溶液中的溶解度，假设没有复杂氰基化合物形成。

解 ☞ 在此溶液中银仍以 Ag^+ 的形式存在，而氰根由于溶液的酸性大部分会转化成 HCN。首先求出在此 pH 值条件下[HCN]与$[CN^-]$的比值

$$\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}=K_a \quad 即 \quad \frac{[HCN]}{[CN^-]}=\frac{[H^+]}{K_a}=\frac{1.0\times10^{-3}}{6.2\times10^{-10}}=1.6\times10^{6}$$

设 AgCN 的溶解度为 x mol/L，则平衡时$[Ag^+]=[CN^-]+[HCN]=x$

与[HCN]和 x 相比$[CN^-]$可忽略不计，则

$$[CN^-]=\frac{[HCN]}{1.6\times10^6}=\frac{x}{1.6\times10^6}$$

把此式代入到溶度积表达式中，$[Ag^+][CN^-]=2.2\times10^{-16}$

$$x\left(\frac{x}{1.6\times10^6}\right)=2.2\times10^{-16} \qquad x=1.9\times10^{-5}$$

22.60 在 H_2S 的饱和溶液中 HCl,Cd^{2+}和 Fe^{2+} 的浓度分别为 0.020mol/L,0.0010mol/L 和 0.0010mol/L。(a) 判断是否有硫化物沉淀生成 (b) 求平衡后溶液中还剩余多少 Cd^{2+}？

解 ☞ 如果有沉淀生成则必为 CdS，因为其溶解度小，此时会使氢离子的浓度额外增加

0.0020mol/L。

$$[S^{2-}]=\frac{K_1K_2[H_2S]}{[H^+]^2}=\frac{(1.0\times10^{-21})(0.10)}{(0.022)^2}=2.07\times10^{-19}$$

$$[Cd^{2+}]=\frac{8\times10^{-27}}{2.07\times10^{-19}}=4\times10^{-8}\text{mol/L}$$

可见镉离子的浓度下降了，这就证明其必然生成了沉淀。假设铁离子不生成沉淀，则其在溶液中的最大浓度值为

$$[Fe^{2+}]=\frac{3.7\times10^{-19}}{2.07\times10^{-19}}=1.8\text{mol/L}$$

因为 Fe^{2-} 的实际浓度远小于这一值，说明没有 FeS 沉淀生成。

22.61 在 1.0L 0.0030mol/L $HClO_4$ 溶液中含有 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 均为 2.0×10^{-4}mol，且此溶液被 H_2S 饱和，判断是否有硫化物沉淀生成。假设溶液中 H_2S 的浓度不受别的物质的影响为 0.10mol/L。

解答 因为此溶液被 H_2S 饱和，则$[H_2S]=0.10$；又因为与 $HClO_4$ 相比 H_2S 电离出的 H^+ 可忽略，则$[H^+]=0.0030$。由离解常数求$[S^{2-}]$得

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=K_1K_2=(1.0\times10^{-7})(1.0\times10^{-14})=1.0\times10^{-21}$$

$$[S^{2-}]=(1.0\times10^{-21})\frac{[H_2S]}{[H^+]^2}=(1.0\times10^{-21})\frac{0.10}{(0.0030)^2}=1.1\times10^{-17}$$

在溶液中只要两离子(即，$[Cu^{2+}][S^{2-}]$)浓度的乘积大于 K_{sp} 值(即，当$[Cu^{2+}][S^{2-}]>8.5\times10^{-36}$)时，就会有沉淀产生，直到离子浓度的乘积等于 K_{sp}值。首先假设没有沉淀生成，则

$$[Mn^{2+}]=[Cu^{2+}]=2.0\times10^{-4}$$

$$[Mn^{2+}][S^{2-}]=(2.0\times10^{-4})(1.1\times10^{-17})=2.2\times10^{-21}$$

$$[Cu^{2+}][S^{2-}]=(2.0\times10^{-4})(1.1\times10^{-17})=2.2\times10^{-21}$$

因为 2.2×10^{-21}小于 MnS 的溶度积(2.5×10^{-10})，则不会有 MnS 沉淀生成。由于 $HClO_4$ 电离出的大量 H^+ 抑制 H_2S的电离，从而使$[S^{2-}]$很低，达不到生成 MnS 沉淀时所需要的值。但 2.2×10^{-21}大于 CuS 的溶度积(8.5×10^{-36})，则有 CuS 沉淀生成。当有 CuS 沉淀生成时，会有少量额外的 H^+ 产生，但其不足以造成影响。

22.62 在问题 22.61 中，有多少 Cu^{2+} 没被沉淀?

解答 因为 Cu^{2+} 基本上完全沉淀，这使氢离子的浓度达到了 0.0034mol/L。

$$Cu^{2+}+H_2S\longrightarrow CuS+2H^+\qquad 0.0030\text{mol/L}+0.00040\text{mol/L}=0.0034\text{mol/L}$$

$$[S^{2-}]=(1.0\times10^{-21})\left(\frac{0.10}{(0.0034)^2}\right)=8.7\times10^{-18}\qquad [Cu^{2+}]=\frac{8.5\times10^{-36}}{8.7\times10^{-18}}=9.8\times10^{-19}\text{mol/L}$$

所以溶液中还剩余 9.8×10^{-19}mol 的 Cu^{2+}。则没有被沉淀的 Cu^{2+} 所占的百分率为

$$\left(\frac{9.8\times10^{-19}}{2\times10^{-4}}\right)(100\%)=4\times10^{-13}\%$$

22.63 如果问题 22.61 中的溶液通过缓冲溶液把$[H^+]$控制在 10^{-9}，从而使其接近中性。问是否有 MnS 沉淀生成?

解答

$$[S^{2-}]=(1.0\times10^{-21})\left(\frac{0.10}{(10^{-9})^2}\right)=1.0\times10^{-4}$$

如果没有沉淀生成，则$[Mn^{2+}][S^{2-}]=(2\times10^{-4})(1.0\times10^{-4})=2\times10^{-8}$。但是 2×10^{-8}大于 MnS 的溶度积(2.5×10^{-10})，故会有 MnS 沉淀生成。

把氢离子的浓度降到 10^{-9}则会促进 H_2S 的水解，从而产生足量的 S^{2-} 以生成 MnS 沉淀。

22.64 把 H_2S 通入到 0.15mol/L 的 Cu^{2+} 溶液中直到不再出现什么变化为止，求溶液中$[H_3O^+]$和剩余$[Cu^{2+}]$的值各为多少?

解答 在生成沉淀的过程中会有 H_3O^+ 产生，当沉淀完全后因继续通入 H_2S 其会达到饱和

$$H_2S+2H_2O+Cu^{2+}\longrightarrow CuS+2H_3O^+\qquad (0.15\text{mol/L Cu})\left(\frac{2\text{mol } H_3O^+}{\text{mol } Cu^{2-}}\right)=0.30\text{mol/L } H_3O^+$$

见题 22.44 得

$$K=\frac{(0.30)^2[S^{2-}]}{0.10}=1\times10^{-21}\qquad [S^{2-}]=1\times10^{-21}$$

$$[Cu^{2+}]=\frac{K_{sp}}{[S^{2-}]}=\frac{8.5\times10^{-36}}{1\times10^{-21}}=8\times10^{-15}\text{mol/L}$$

22.65 通过缓冲溶液把 H_2S 饱和溶液(H_2S 的浓度为 0.10mol/L)的 pH 控制在 5.00,如果此溶液中 Mn^{2+} 的初始浓度为 0.010mol/L 时,是否有 MnS 沉淀生成?

解 ☞

$$K_1K_2=\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-21}=\frac{(1.0\times10^{-5})^2[S^{2-}]}{0.10}$$

$$[S^{2-}]=1.0\times10^{-12}\qquad [Mn^{2+}][S^{2-}]<2.5\times10^{-10}=K_{sp}$$

可见,没有 MnS 沉淀生成。

22.66 在 500mL 的 0.050mol/L Cu^{2+} 溶液中加入(a) 气态 H_2S 直到不再出现什么变化为止,(b) 500mL H_2S 饱和溶液。分别求所得溶液中$[Cu^{2+}]$的值为多少?

解 ☞ (a) 同题 22.64,溶液中 H_2S 将达到饱和

$$[H_3O^+]=0.10\text{mol/L}\qquad [H_2S]=0.10\text{mol/L}$$

$$K_{12}=\frac{(0.10)^2[S^{2-}]}{0.10}=1\times10^{-21}\qquad [S^{2-}]=1\times10^{-20}$$

$$[Cu^{2+}]=\frac{8.5\times10^{-36}}{1\times10^{-20}}=8\times10^{-16}\text{mol/L}$$

(b) 混合溶液中各物质的初始浓度均被稀释到原来的一半,且有一半的 H_2S 被沉淀(见题 22.64),则

$$[H_3O^+]=0.050\text{mol/L}\qquad [H_2S]=0.025\text{mol/L}$$

$$K_{12}=\frac{(0.050)^2[S^{2-}]}{0.025}=1\times10^{-21}\qquad [S^{2-}]=1\times10^{-20}\text{mol/L}$$

$$[Cu^{2+}]=\frac{8.5\times10^{-36}}{1\times10^{-20}}=8\times10^{-16}\text{mol/L}$$

22.67 把等体积的 0.080mol/L $AgNO_3$ 溶液和 0.080mol/L HOCN 溶液混合,求平衡时混合溶液中剩余 Ag^+ 的量为多少?

解 ☞ 必须同时考虑溶解平衡和酸的离解平衡

$$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-\qquad Ag^+ + OCN^- \rightleftharpoons AgOCN$$

生成沉淀将促进 HOCN 的离解,随着沉淀的生成溶液中 H^+ 的浓度将逐渐增加。可假设每沉淀 1mol Ag^+ 就有 1mol H^+ 生成,设溶液中 Ag^+ 的浓度为 x,则有

$$[NO_3^-]=0.040\quad（被稀释二倍）$$

$$Ag^+\text{的沉淀量}=OCN^-\text{的沉淀量}=(0.040-x)\text{mol/L}$$

$$[HOCN]=x-[OCN^-]\approx x\qquad [H^+]=0.040-x$$

$$\frac{[OCN^-]}{[HOCN]}=\frac{K_a}{[H^+]}=\frac{3.3\times10^{-4}}{0.040-x}\quad\text{即}\quad [OCN^-]=\frac{3.3\times10^{-4}x}{0.040-x}$$

$$[Ag^+][OCN^-]=\frac{3.3\times10^{-4}x^2}{0.040-x}=K_{sp}=2.3\times10^{-7}\quad\text{即}\quad x=[Ag^+]=5.0\times10^{-3}$$

经检验:

$$[OCN^-]=\frac{3.3\times10^{-4}x}{0.040-x}=4.7\times10^{-5}$$

其与$[NO_3^-]$和 x 相比很小,则可忽略。

22.68 求 MnS 在纯水中的溶解度。

解 ☞ 本题关键是考虑 S^{2-} 的强烈水解

$$S^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-\qquad K_h=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-14}}=1.0$$

设 MnS 的溶解度为 x,则 $x=[S^{2-}]+[HS^-]+[H_2S]$。为了简便,可看成第一步水解非常完全且第二步水解很少,即可忽略,则 $x=[Mn^{2+}]=[HS^-]=[OH^-]$

$$[S^{2-}]=\frac{[HS^-][OH^-]}{K_h}=\frac{x^2}{1.0}$$

平衡时

$$[Mn^{2+}][S^{2-}]=\frac{x(x)^2}{1.0}=K_{sp}=2.5\times10^{-10}\quad 即\quad x=6.3\times10^{-4}$$

经检验：

(1) $[S^{2-}]=\frac{x^2}{1.0}=\frac{(6.3\times10^{-4})^2}{1.0}=4.0\times10^{-7}$

(2) $[H_2S]=\frac{[H^+][HS^-]}{K_1}=\frac{K_w[HS^-]}{[OH^-]K_1}=\frac{10^{-14}x}{10^{-7}x}=10^{-7}$

可见与$[HS^-]$相比其均可忽略。

上面的近似不能运用于比 MnS 溶解度大得多的硫化物，如 CuS 等。因为首先水的离解开始对溶液中$[OH^-]$产生影响；其次第二步水解也不能忽略。甚至对于 MnS，因为 Mn^{2+} 能与 OH^- 形成配合物也使问题变得复杂。因为要考虑所存在的各种平衡，所以硫化物溶解度的求解是一个较复杂的问题。

22.69 等体积的 0.0100mol/L $Sr(NO_3)_2$ 溶液和 0.0100mol/L $NaHSO_4$ 溶液混合，求平衡时$[Sr^{2+}]$和$[H^+]$各为多少？要考虑溶液中存在的 SO_4^{2-} 所占用的 H^+ 量。

解

$$Sr^{2+}+HSO_4^-\longrightarrow SrSO_4+H^+$$

设完全生成 $SrSO_4$ 沉淀，则溶液中 H^+ 的浓度为 0.0050mol/L，列出相关的平衡式得

$$SrSO_4\rightleftharpoons Sr^{2+}+SO_4^{2-}\qquad K_{sp}=2.8\times10^{-7}=[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$HSO_4^-\rightleftharpoons H^++SO_4^{2-}\qquad K_2=\frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]}=1.0\times10^{-2}$$

$$[Sr^{2+}]=[SO_4^{2-}]+[HSO_4^-]\qquad [H^+]+[HSO_4^-]=0.0050$$

$$\frac{2.8\times10^{-7}}{[SO_4^{2-}]}=[SO_4^{2-}]+\left(\frac{[SO_4^{2-}](0.0050)}{0.010}\right)=1.5[SO_4^{2-}]$$

$[SO_4^{2-}]^2=(2.8\times10^{-7})/1.5\quad [SO_4^{2-}]=4.3\times10^{-4}mol/L\quad [Sr^{2+}]=\frac{2.8\times10^{-7}}{4.3\times10^{-4}}=6.5\times10^{-4}mol/L$

$$[H^+]=0.0050-[HSO_4^-]=0.0050-([Sr^{2+}]-[SO_4^{2-}])=0.0050-0.00023=0.0048mol/L$$

22.70 在 0.010mol/L HNO_3 溶液中能够溶解多少 $SrSO_4$？

解　见题 22.69 得$[Sr^{2+}]=[SO_4^{2-}]+[HSO_4^-]$　则

$$\frac{2.8\times10^{-7}}{[SO_4^{2-}]}=[SO_4^{2-}]+\frac{0.010[SO_4^{2-}]}{0.010}=2[SO_4^{2-}]$$

$[SO_4^{2-}]^2=1.4\times10^{-7}\qquad [SO_4^{2-}]=3.7\times10^{-4}mol/L\qquad [Sr^{2+}]=\frac{2.8\times10^{-7}}{3.7\times10^{-4}}=7.6\times10^{-4}mol/L$

22.71 在 0.100mol/L 的 As^{3+}溶液中通入 H_2S 气至饱和，要使刚好不生成 As_2S_3 沉淀，则在溶液中$[H_3O^+]$须为多少？已知 $K_{sp}=1.0\times10^{-65}$。

解　已知 $K_{sp}=[As^{3+}]^2[S^{2-}]^3=1.0\times10^{-65}$，$H_2S$ 饱和溶液的浓度为 0.10mol/L。"刚好"不生成 As_2S_3 沉淀表示 S^{2-} 的浓度为平衡浓度，由$(0.100)^2[S^{2-}]^3=1.0\times10^{-65}$得$[S^{2-}]=1.0\times10^{-21}$。代入下式中得

$$K_1K_2=\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-21}=\frac{[H_3O^+]^2(1.0\times10^{-21})}{0.10}\qquad [H_3O^+]=0.31mol/L$$

22.72 在 0.10mol/L 的 Cu^{2+}溶液中通入 H_2S 直到不再出现什么变化为止，(H_2S 的饱和浓度为 0.10mol/L)，求所得溶液中$[Cu^{2+}]$的值。

解

$$Cu^{2+}+2H_2O+H_2S\longrightarrow 2H_3O^++CuS$$

$$[H_3O^+]=0.20mol/L\qquad [H_2S]=0.10mol/L$$

$$K_{12}=\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=\frac{(0.20)^2[S^{2-}]}{0.10}=1.0\times10^{-21}$$

$[S^{2-}]=2.5\times10^{-21}\qquad K_{sp}=[Cu^{2+}][S^{2-}]=8.5\times10^{-36}\qquad [Cu^{2+}]=3.4\times10^{-15}mol/L$

22.73 Zn^{2+}和 Cd^{2+}浓度均为 0.010mol/L 的溶液被 H_2S 饱和后，要使此溶液中不生成 ZnS 沉淀，则须使$[H_3O^+]$为多少？在此情况下溶液中剩余的 Cd^{2+}的浓度为多少？

解　$K_{sp}=[Zn^{2+}][S^{2-}]=1.2\times10^{-22}\qquad [Zn^{2+}]=0.010mol/L\qquad [S^{2-}]=1.2\times10^{-20}$

这是不生成 ZnS 沉淀时$[S^{2-}]$的最大值，则由 H_2S 的离解常数可得$[H_3O^+]$的值

$$[H_3O^+]^2[S^{2-}]=1\times10^{-22}\qquad [H_3O^+]^2\approx8\times10^{-3}\qquad [H_3O^+]\approx0.09mol/L$$

CdS 的 $K_{sp}=8\times10^{-27}$，因为 S^{2-} 与 Cd^{2+} 的初始浓度的乘积大于 CdS 的 K_{sp}，所以必有 CdS 沉淀生成。而可由 CdS 的 K_{sp} 和溶液中 $[S^{2-}]$ 的值求得溶液中剩余的 Cd^{2+} 的浓度

$$[Cd^{2+}][S^{2-}]=[Cd^{2+}](1.2\times10^{-20})=8\times10^{-27}\qquad [Cd^{2+}]=7\times10^{-7}$$

在被 H_2S 饱和的 0.09mol/L H_3O^+ 溶液中，Cd^{2+} 的浓度从 0.010mol/L 降到 7×10^{-7} mol/L，而 Zn^{2+} 的浓度没有变化。应注意到在沉淀反应中 H_2S 被消耗，同时生成 H_3O^+

$$Cd^{2+}+H_2S+2H_2O=\!=\!=CdS(s)+2H_3O^+$$

通过缓冲溶液可把 H_3O^+ 的浓度保持不变，同时由于不断通入硫化氢气体使溶液饱和，HS^- 的浓度必然也保持不变。

22.74 把过量的固体 $Ag_2C_2O_4$ 加入到下列溶液中振荡，求平衡后所得溶液中的 $[Ag^+]$ 为多少？设 $[C_2O_4^{2-}]$ 可忽略不计。(a) 0.0010mol/L $HClO_3$　(b) 0.00030mol/L $HClO_3$

解 $Ag_2C_2O_4\longrightarrow2Ag^++C_2O_4^{2-}\qquad K_{sp}=[Ag^+]^2[C_2O_4^{2-}]=6\times10^{-12}$

$$HC_2O_4^-\longrightarrow H^++C_2O_4^{2-}\qquad K_2=\frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{[HC_2O_4^-]}=5.4\times10^{-5}$$

每电离出 2 个 Ag^+ 就有 1 个 $C_2O_4^{2-}$ 产生，又部分 $C_2O_4^{2-}$ 发生水解，则

$$0.5[Ag^+]=[C_2O_4^{2-}]+[HC_2O_4^-]$$

$$(0.5)\left(\frac{6\times10^{-12}}{[C_2O_4^{2-}]}\right)^{1/2}=[C_2O_4^{2-}]+\frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{K_2}\qquad 0.5(2.45\times10^{-6})=[C_2O_4]^{3/2}\left(1+\frac{[H^+]}{K_2}\right)$$

(a) $0.5(2.45\times10^{-6})=[C_2O_4^{2-}]^{3/2}\left(1+\frac{0.0010}{5.4\times10^{-5}}\right)=19.5[C_2O_4^{2-}]^{3/2}$

$$[C_2O_4^{2-}]^{3/2}=6.2\times10^{-8}\qquad [C_2O_4^{2-}]=1.6\times10^{-5}$$

$$[Ag^+]^2=\frac{6\times10^{-12}}{1.6\times10^{-5}}\qquad [Ag^+]=6\times10^{-4}mol/L$$

(b) $0.5(2.45\times10^{-6})=[C_2O_4^{2-}]^{3/2}\left(1+\frac{0.00030}{5.4\times10^{-5}}\right)$

$$[C_2O_4^{2-}]^{3/2}=1.8\times10^{-7}\qquad [C_2O_4^{2-}]=3.2\times10^{-5}mol/L$$

$$[Ag^+]^2=\frac{6\times10^{-12}}{3.2\times10^{-5}}=1.9\times10^{-7}\qquad [Ag^+]=4\times10^{-4}mol/L$$

22.75 0.10mol/L 的 Cu^{2+} 溶液和 0.10mol/L 的 Zn^{2+} 溶液分别被 H_2S 饱和而生成 CuS 和 ZnS，求当 $[H_3O^+]$ 为多少时能够使所生成的沉淀在饱和的 H_2S 溶液中又完全溶解？

解 如果沉淀完全溶解，设溶液的体积不变，则金属离子的浓度为 0.10mol/L，对于 ZnS

$$K_{sp}=[Zn^{2+}][S^{2-}]=1.2\times10^{-22}\qquad 0.10[S^{2-}]=1.2\times10^{-22}\qquad [S^{2-}]=1.2\times10^{-21}$$

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1\times10^{-21}\qquad [H_3O^+]^2=\frac{(1\times10^{-21})(0.10)}{1.2\times10^{-21}}=8\times10^{-2}$$

$$[H_3O^+]=0.3mol/L\ （保留一位有效数字）$$

对于 CuS $[Cu^{2+}][S^{2-}]=8.5\times10^{-36}\qquad 0.10[S^{2-}]=8.5\times10^{-36}\qquad [S^{2-}]=8.5\times10^{-35}$

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1\times10^{-21}\qquad \frac{[H_3O^+]^2(8.5\times10^{-35})}{0.10}=1\times10^{-21}\qquad [H_3O^+]=1\times10^6mol/L$$

因为氢离子的浓度不可能达到这么高，所以光靠加入强酸不能使 CuS 溶解。如果要使 CuS 溶解，则必须用别的方法使溶液中 S^{2-} 的浓度降低，例如可加入 HNO_3 使 S^{2-} 被氧化成 S 从而使 CuS 溶解

$$CuS\rightleftharpoons Cu^{2+}+S^{2-}$$

$$8H^++2NO_3^-+3S^{2-}\qquad 3S+2NO+4H_2O$$

22.76 求 FeS 在纯水的溶解度(提示：第二步水解可忽略)。

解 $FeS\rightleftharpoons Fe^{2+}+S^{2-}\qquad K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}]=3.7\times10^{-19}$

$$S^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HS^-+OH^-\qquad K_{h1}=\frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}=\frac{K_w}{K_2}=1.0$$

$$HS^-+H_2O\rightleftharpoons H_2S+OH^-\qquad K_{h2}=\frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]}=\frac{K_w}{K_1}=1.0\times10^{-7}$$

假设 Fe^{2+} 不发生水解而 S^{2-} 又几乎完全水解，设 $[Fe^{2+}]=x$，$[H_2S]=y$，则得 $[HS^-]=x-y$，$[OH^-]=x+y$。

把前两个方程式合并得

$$[Fe^{2+}][HS^-][OH^-]=x(x-y)(x+y)=3.7\times10^{-19}$$

先近似地看成 $y=0$，则得 $x^3=3.7\times10^{-19}$，$y=7.2\times10^{-7}$。现在由第三个方程式求 y 的值

$$[H_2S]=\frac{[HS^-]K_{h2}}{[OH^-]}=\frac{(x-y)K_{h2}}{(x+y)}=y$$

解二次方程得　$y=8\times10^{-8}$，因为 $y<x$，$y^2\ll x^2$，则原方程可化简为 $x(x-y)(x+y)=x(x^2-y^2)\approx x^3$，所以$[Fe^{2+}]$近似等于 7.2×10^{-7}，且由第二个方程式求得的$[S^{2-}]=5.1\times10^{-13}$与$[H_2S]+[HS^-]$相比也可忽略。

22.77 求 AgOCN 在 0.0010mol/L HNO_3 溶液中的溶解度。

解☞　本题不能作简单的近似，因为溶解的氰酸根在平衡时不是以某个形式存在为主，$[OCN^-]$和[HOCN]的值处于同一个数量级。同学们可以验证：当分别忽略其中一种物质时，所得的两种结果不一致。

设 AgOCN 的溶解度为 x mol/L，已知

$$[Ag^+][OCN^-]=K_{sp}=2.3\times10^{-7} \quad (1)$$

$$\frac{[H^+][OCN^-]}{[HOCN]}=K_a=3.3\times10^{-4} \quad (2)$$

再列出物料和电荷关系式

$x=[Ag^+]=[HOCN]+[OCN^-]$（所溶解的阴离子要么以 OCN^- 形式存在，要么转变成 HOCN）　(3)

$$[H^+]=0.0010-[HOCN] \quad \text{（生成 HOCN 时消耗一部分 } H^+\text{）} \quad (4)$$

理论上由四个方程可以求出四个未知数的值，但是为了避免求立方，我们运用一系列的近似如下：

(i) 由(3)可得　$x=[HOCN]+[OCN^-]$

(ii) 由(1)可得　$[OCN^-]=\dfrac{2.3\times10^{-7}}{x}$

(iii) 由(2)，(4)可得　$[HOCN]=\dfrac{(0.0010-[HOCN])[OCN^-]}{3.3\times10^{-4}}$

即

$$[HOCN]=\frac{0.0010[OCN^-]}{(3.3\times10^{-4})+[OCN^-]}$$

(iv) 重返回到(i)再进行循环，直到两次所得的 x 值非常接近为止。

在第一次循环中必须先给预[HOCN]和$[OCN^-]$一初始值。可令[HOCN]=0，则$[OCN^-]=x$。由(1)式可得 $x=(2.3\times10^{-7})^{1/2}=4.8\times10^{-4}$。每次近似的结果见表 22.2。

表 22.2

循环次数	(i) 步 10^4x	(ii) 步 $10^4[OCN^-]$	(iii) 步 $10^4[HOCN]$
1	4.8	4.8	5.9
2	10.7	2.1	3.9
3	6.0	3.8	5.4
4	9.2	2.5	4.3
5	6.8	3.4	5.1
6	8.5	2.7	4.5
7	7.2	3.3	5.0
8	8.3	2.8	4.6
9	7.4	3.1	4.8
10	7.9	2.9	4.7
11	7.6	3.0	4.8

注意最后 x 的摆动幅度越来越小，这说明已接近真实值。我们可以取最后两次的平均数

$$x=7.8\times10^{-4}=[Ag^+] \qquad [OCN^-]=2.9\times10^{-4} \qquad [HOCN]=4.7\times10^{-4}$$

把这些结果代入(1)到(4)式中验证，可知其可靠性。或者到第九次时停止，因为其前后两次得数的误差不超过 10%，可取第八和第九次的平均值。

第一次选取的值具有任意性，不过因为这种算法是收敛的，所以 x 取值只要是同一个数量级就可以。

22.3 配位平衡

注意:要区分配合物的稳定平衡常数 K_f 与不稳定平衡常数 K_d。可从表 22.3 中查出 K_f 的值。在下面的题目中,方括号表示物质(包括配位层)的浓度,方括号内的指数表示配位离子的电荷数。

22.78 假设体积不变,求在 100L 的溶液中须至少加入多少 NaCl 才能使 0.010mol 的 AgCl 完全溶解掉。

解 ☞

$$AgCl+Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

已知$[AgCl_2^-]=0.010mol/100L=1.0\times10^{-4}mol/L$。则

$$K_f=\frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2}=3\times10^5 \qquad [Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \qquad K_f=\frac{[AgCl_2^-]}{K_{sp}[Cl^-]}$$

$$[Cl^-]=\frac{[AgCl_2^-]}{K_{sp}K_f}=\frac{1.0\times10^{-4}}{(1.0\times10^{-10})(3\times10^5)}=3mol/L$$

$$(3mol/L)(100L)(58.5g/mol)=17kg$$

22.79 求在 0.0050mol/L 的 $CdCl_2$ 溶液中$[Cd^{2+}]$为多少?已知 $K_1=100$,K_2 忽略。

解 ☞ 假设 $CdCl_2$ 完全离解且存在平衡 $Cd^{2+}+Cl^- \longrightarrow CdCl^+$。

$$K_1=\frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}][Cl^-]}=100$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[Cd^{2+}]$	0.0050		$0.0050-x$	x
$[Cl^-]$	0.0100		$0.0050-x$	$0.0050+x$
$[CdCl^+]$	0	$0.0050-x$		$0.0050-x$

$$K_1=\frac{0.0050-x}{x(0.0050+x)}=100 \qquad 100x^2+1.5x-0.0050=0 \qquad x=2.8\times10^{-3}mol/L=[Cd^{2+}]$$

22.80 在 $Co(NO_3)_2$ 和 N_2H_4 浓度分别为 0.0100mol/L 和 0.0200mol/L,总离子强度为 1 的溶液中,平衡时$[Co^{2+}]=6.2\times10^{-3}$,假设只生成配合物 $Co(N_2H_4)^{2+}$,则求在此离子强度条件下配合物的表观 K_1 值为多少?

解 ☞

$$Co^{2+}+N_2H_4 \longrightarrow Co(N_2H_4)^{2+} \qquad K_1=\frac{[Co(N_2H_4)^{2+}]}{[Co^{2+}][N_2H_4]}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[Co^{2+}]$	0.0100		0.0038	0.0062
$[N_2H_4]$	0.0200		0.0038	0.0162
$[Co(N_2H_4)^{2+}]$	0	0.0038		0.0038

$$K_1=\frac{0.0038}{(0.0062)(0.0162)}=38$$

22.81 Sr^{2+} 与 NO_3^- 能够形成极不稳定的配合物 $Sr(NO_3)^+$。已知在 $Sr(ClO_4)_2$ 和 KNO_3 浓度分别为 0.00100mol/L 和 0.050mol/L 的溶液中,有 75%的 Sr^{2+} 没有发生配位,则求配合物的 K_1 为多少?

解 ☞

$$Sr^{2+}+NO_3^- \longrightarrow Sr(NO_3)^+ \qquad K_1=\frac{[Sr(NO_3)^+]}{[Sr^{2+}][NO_3^-]}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[Sr^{2+}]$	0.00100		0.00025	0.00075
$[NO_3^-]$	0.050		0.00025	0.050
$[Sr(NO_3)^+]$	0	0.00025		0.00025

$$K_1=\frac{0.00025}{(0.00075)(0.050)}=6.7$$

22.82 已知 SCN⁻ 与 Fe^{3+} 形成配合物的各级稳定常数 K_1, K_2, K_3 分别为 130，16，1.0，则配合物的总稳定常数为多少？总不稳定常数为多少？

解 $K_s = K_1K_2K_3 = 2.1\times10^3$　　$K_d = 1/K_s = 4.8\times10^{-4}$

22.83 求某三价的金属离子与 SCN^- 反应生成配位数为 1 的配合物的稳定常数 K。已知溶液中金属离子的总浓度为 2.00×10^{-3} mol/L，SCN^- 的总浓度为 1.50×10^{-3} mol/L，$[SCN^-]$ 为 1.00×10^{-5} mol/L。

解
$$M^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons MSCN^{2+}$$

发生配位反应的 SCN^- 和 M^{3+} 及 $MSCN^{2+}$ 的浓度均为 $(1.50\times10^{-3}\ \text{mol/L}) - (1.0\times10^{-5}\ \text{mol/L}) = 1.49\times10^{-3}$ mol/L，则游离的金属离子的浓度为 $(2.00\times10^{-3}\ \text{mol/L}) - (1.49\times10^{-3}\ \text{mol/L}) = 0.51\times10^{-3}$ mol/L。则

$$K = \frac{[MSCN^{2+}]}{[M^{3+}][SCN^-]} = \frac{1.49\times10^{-3}}{(0.51\times10^{-3})(1.0\times10^{-5})} = 2.9\times10^5$$

22.84 在 1.0L 0.40mol/L 的 NH_3 溶液中能够溶解多少 AgBr？假设只形成配合物 $Ag(NH_3)_2^+$。

解
$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

设 AgBr 的溶解度为 x，则　$x = [Br^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$。

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.0\times10^8$$

因为
$$[NH_3] \gg [Br^-] \qquad \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+](0.40)^2} = 1.0\times10^8$$

又因为绝大部分 Ag^+ 以配合物的形式存在，所以 $x = [Br^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$，且

$$K_{sp} = [Ag][Br^-] = \left(\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{1.6\times10^7}\right)[Br^-] = \frac{x^2}{1.6\times10^7} = 5.0\times10^{-13}$$

$$x^2 = 8.0\times10^{-6} \qquad x = 2.8\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

22.85 已知 Ag^+ 与过量的 CN^- 能形成 $Ag(CN)_2^-$ 配合物。则需要在 1.0L Ag^+ 浓度为 0.00050mol/L 的溶液中加入多少 KCN，才能使 $[Ag^+]$ 降为 1.0×10^{-19}？

解
$$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^- \qquad K = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1.0\times10^{-21}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[Ag^+]$	5.0×10^{-4}		5.0×10^{-4}	1.0×10^{-19}
$[CN^-]$	x		1.0×10^{-3}	$x-0.0010$
$[Ag(CN)_2^-]$	0	5.0×10^{-4}		5.0×10^{-4}

$$K = \frac{(1.0\times10^{-19})[CN^-]^2}{5.0\times10^{-4}} = 1.0\times10^{-21}$$

$$[CN^-] = 2.2\times10^{-3} = x - 0.0010 \qquad x = 3.2\times10^{-3}$$

在 1.0L 溶液中需加入 3.2×10^{-3} mol KCN，其中 1.0×10^{-3} mol 与 Ag^+ 形成配合物。

22.86 在 1.0L 溶液中溶有 0.0010mol $Cd(NO_3)_2$ 和 1.5mol NH_3，则 $[Cd^{2+}]$ 为多少？已知 $Cd(NH_3)_4^{2+}$ 离解为 Cd^{2+} 和 $4NH_3$ 的离解常数 $K_d = 1.8\times10^{-7}$，别的形式的配合物忽略不计。

解
$$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3 \qquad K_d = \frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} = 1.8\times10^{-7}$$

	初始	生成	消耗	平衡
$[Cd^{2+}]$	0.0010		$0.0010-x$	x
$[NH_3]$	1.5		$4(0.0010-x)$	≈1.5
$[Cd(NH_3)_4^{2+}]$	0	$0.0010-x$		$0.0010-x\approx0.0010$

$$K_d = \frac{(x)(1.5)^4}{0.0010} = 1.8\times10^{-7} \qquad x = 3.6\times10^{-11} = [Cd^{2+}]$$

22.87 把0.0010mol固体NaCl加入到1.0L浓度为0.010mol/L的$Hg(NO_3)_2$溶液中，溶液的总离子强度为0.5，求生成配合物$HgCl^+$达到平衡时$[Cl^-]$的值。已知在此离子强度下$HgCl^+$的稳定常数$K_1 = 5.5\times10^6$。忽略二级配位反应。

解 $$Hg^{2+} + Cl^- \longrightarrow HgCl^+ \qquad K_1 = \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}][Cl^-]} = 5.5\times10^6$$

因为平衡常数非常大，则平衡时反应物的浓度极小。

	初始	生成	消耗	平衡
$[Hg^{2+}]$	0.010		$0.0010-x$	$0.0090+x\approx0.0090$
$[Cl^-]$	0.0010		$0.0010-x$	x
$[HgCl^+]$	0	$0.0010-x$		$0.0010-x\approx0.0010$

$$K = \frac{0.0010}{(0.0090)x} = 5.5\times10^6 \qquad x = 2.0\times10^{-8}\text{mol/L}$$

22.88 在1.0L溶液中含有0.0050mol Ag^+和1.00mol NH_3，则求平衡时溶液中$[Ag^+]$为多少？

解 平衡时Ag^+绝大部分以配合物$Ag(NH_3)_2^+$的形式存在，又因为只有0.0100mol的NH_3被消耗，则NH_3的平衡浓度近似地等于1.00mol/L，代入下式

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \qquad K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad 即 \quad 1.0\times10^{-8} = \frac{[Ag^+](1.00)^2}{0.0050}$$

解之得 $[Ag^+] = 5.0\times10^{-11}$，即平衡时溶液中$Ag^+$的浓度为$5.0\times10^{-11}$mol/L。

22.89 已知NH_3与Ag^+形成配合物的一级稳定常数$K_1 = 2.0\times10^3$，则(a) 题22.88中$Ag(NH_3)^+$的浓度为多少？(b) 配合物的二级稳定常数K_2为多少？

解 (a) K_1为

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

由题22.88得，$[Ag(NH_3)^+] = K_1([Ag^+][NH_3]) = (2.0\times10^3)(1.0\times10^{-10})(1.00) = 2.0\times10^{-7}$

本题实际上是对题22.88中所做假设的一个验证；即实际上溶解的银离子几乎都是以$Ag(NH_3)_2^+$形式存在的。如果$[Ag(NH_3)^+]$大于5×10^{-4}，那么原假设就不正确了。

(b) K_1，K_2与K_d是相关的

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]/[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)^+]/[Ag^+][NH_3]} = \frac{1/K_d}{K_1}$$
$$= \frac{1}{K_1K_d} = \frac{1}{(2.0\times10^3)(1.0\times10^{-8})} = 5.0\times10^4$$

22.90 要使0.0010mol/L $Cu(NO_3)_2$溶液中的$[Cu^{2+}]$降为10^{-13}mol/L，则需要加入多少NH_3？忽略配位数低于4的配合物所消耗的Cu^{2+}。

解 $$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \qquad K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 1.0\times10^{-12}$$

因为各种形式的铜离子浓度之和等于0.0010mol/L，且其中游离铜的比例非常小，则可把配位态铜离子的总浓度近似地看成为0.0010mol/L。

设$[NH_3] = x$，则 $$\frac{(10^{-13})(x^4)}{0.0010} = 1.0\times10^{-12}$$

解之得 $x = 0.32$

则NH_3的平衡浓度为0.32mol/L，已知其参与配合的浓度为0.0040mol/L，与平衡浓度相比可忽略，则需加入NH_3的量为0.32mol/L。

22.91 要使1.0L，0.750mol/L的$AgNO_3$溶液中$[Ag^+]$降为5.0×10^{-8}mol/L，则需要加入多少摩尔的NH_3？

解 $$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1\times10^8$$

平衡时配合物的浓度必定等于 0.750－(5.0×10⁻⁸)＝0.750mol/L，则溶液中 NH_3 的浓度为

$$\frac{0.750}{(5.0\times10^{-8})[NH_3]^2}=1\times10^8 \qquad [NH_3]^2=0.15 \qquad [NH_3]=0.4\text{mol/L}$$

络合时所消耗的 NH_3 为

$$(0.750\text{mol } Ag(NH_3)_2^+)\left(\frac{2\text{mol } NH_3}{\text{mol } Ag(NH_3)_2^+}\right)=1.5\text{mol } NH_3$$

则需加入的 NH_3 的总量为　0.4mol＋1.5mol＝1.9mol。

22.92 把 75.0mL 浓度为 0.030mol/L $FeSO_4$ 溶液和 125.0mL 浓度为 0.20mol/L KCN 溶液相混合，求混合液中$[Fe^{2+}]$为多少?

解

$$Fe^{2+}+6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad K_f=\frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}=1\times10^{24}$$

因为 K_f 很大，所以 Fe^{2+} 基本上以配合物的形式存在。$Fe(CN)_6^{4-}$ 的近似浓度为 2.25mmol/200mL＝0.01125mol/L。初始时有 25.0mmol 的 CN^-，因配位反应消耗了(6)(2.25mmol)＝13.5mmol，则溶液中剩余的 CN^- 的浓度为 11.5mmol/200mL＝0.0575mol/L。得

$$K_f=\frac{(0.01125)}{x(0.0575)^6}=1\times10^{24} \qquad x=[Fe^{2+}]=3\times10^{-19}\text{mol/L}$$

22.93 在定量地由 AgCl 测定银离子时，以 NaCl 溶液作为沉淀剂，问为什么不能加入过量很多的 NaCl?（提示：见表 22.3）。

表 22.3　25℃时部分配离子的总生成常数，K_f

氨配合物		氰基配合物		卤素配合物	
$[Ag(NH_3)_2]^+$	1×10^8	$[Ag(CN)_2]^-$	1×10^{21}	$[AgCl_2]^-$	3×10^5
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	1×10^{12}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{31}	$[AlF_6]^{3-}$	7×10^{19}
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	5×10^8	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{24}	$[CuCl]^-$	1.0
		$[Ni(CN)_4]^{2-}$	1×10^{30}	$[CuCl_4]^{2-}$	4×10^5
羟基配合物		$[Zn(CN)_4]^{2-}$	5×10^{16}	$[CuCl_2]^-$	5×10^4
$[Al(OH)_4]^-$	2×10^{28}			$[PbCl_4]^{2-}$	4×10^2
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	5×10^{14}			$[SnF_6]^{2-}$	1×10^{25}

解　因为 Cl^- 过量时会发生如下配位反应

$$AgCl(s)+Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-(aq)$$

22.94 把 1.0×10^{-3}mol $AgNO_3$ 加入到 1.0L 浓度为 0.100mol/L 的 NH_3 溶液中生成配合物$[Ag(NH_3)_2]^+$，求溶液中 Ag^+ 的浓度。

解

$$Ag^+ +2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_f=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}=1\times10^8$$

因为 K_f 很大，所以 Ag^+ 基本上以配合物的形式存在。设$[Ag^+]=x$，则

$$[Ag(NH_3)_2^+]=(1\times10^{-3})-(x)\approx1\times10^{-3} \qquad [NH_3]=0.100-2(1\times10^{-3})+2x\approx0.098$$

$$\frac{1\times10^{-3}}{(x)(0.098)^2}=1\times10^8 \qquad x=1\times10^{-9}\text{mol/L}=[Ag^+]$$

22.95 求在含有 0.200mol/L $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 和 0.100mol/L CN^- 的溶液中，$[Fe^{2+}]$为多少?

解　由表 22.3 可得 K_f 的值

$$Fe^{2+}+6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

$$K_f=\frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}=1\times10^{24}=\frac{0.200}{x(0.100)^6} \qquad x=2\times10^{-19}\text{mol/L}$$

22.96 溶液中$[Ag(NH_3)_2]^+$和 NH_3 的浓度分别为 0.15mol/L 和 1.5mol/L，则求此溶液中 Ag^+的浓度为多少?

解　见题 22.94

$$\frac{0.15}{x(1.5)^2}=1\times10^8 \qquad x=7\times10^{-10}\text{mol/L}$$

22.97 需在 1.0L 溶液中至少加入多少氨才能溶解 0.10mol AgCl 而形成配合物 $[Ag(NH_3)_2]^+$？

解 $AgCl(s)+2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

当 0.10mol AgCl 溶解于 1.0L 溶液中时，同时产生 0.10mol/L 的 Cl^-。而溶液中 Ag^+ 的最大浓度就是与这一浓度的 Cl^- 共存时的浓度

$$K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=1\times10^{-10} \qquad [Ag^+]=1\times10^{-9}$$

溶液中存在的氨的浓度必须使 Ag^+ 的浓度不超过这一数值，已知

$$Ag^+ +2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_f=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}=1\times10^8$$

因为配离子和 Ag^+ 的浓度分别为 0.10mol/L 和 1×10^{-9} mol/L，可得溶液中 NH_3 的浓度为

$$[NH_3]^2=\frac{0.10}{(1\times10^{-9})(1\times10^8)}=1.0 \qquad [NH_3]=1.0\text{mol/L}$$

因为配位消耗了 0.20mol 的 NH_3，所以必须至少加入 1.2mol 的 NH_3。

22.98 某 M^{2+} 的不溶化合物，加入水中振荡后，溶液中 $[M^{2+}]=1.0\times10^{-4}$mol/L。加入一定量的某一配位体于此溶液中，其能够与 M^{2+} 形成可溶的配合物从而使溶液中 $[M^{2+}]$ 降为 1.0×10^{-6}mol/L，则问不溶化合物是否能够溶解？为什么？

解 此配位体能够使不溶化合物溶解。因为哪个反应使溶液中的共同离子的浓度最低，则哪个反应的进行程度大。

22.99 按所含 Ag^+ 浓度递减的顺序给下列溶液排序：

(a) 1mol/L $[Ag(CN)_2]$ (b) 饱和的 AgCl 溶液 (c) 0.10mol/L NH_3 溶液中含有 1mol/L $[Ag(NH_3)_2]^+$ (d) 饱和的 AgI 溶液

解 从 K_{sp} 和 K_f 的值可看出 AgCl 比 AgI 的溶解度大，$Ag(CN)_2^-$ 比 $Ag(NH_3)_2^+$ 稳定。由此可得 Ag^+ 的浓度的大小顺序为：(b)>(c)>(d)>(a)。

(a) $Ag(CN)_2^- \longrightarrow Ag^+ +2CN^-$ $\qquad K=\frac{1}{K_f}=\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}=1\times10^{-21}$

设 $[Ag^+]=x$，$[CN^-]=2x$，$[Ag(CN)_2^-]=1.0-x\approx1.0$

$$K=\frac{(x)(2x)^2}{1.0}=1\times10^{-21}=4x^3 \qquad x=6.3\times10^{-8}\text{mol/L}$$

(b) $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ +Cl^-$ $\qquad K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=1\times10^{-10}$

$x^2=1\times10^{-10}$ $\qquad x=1\times10^{-5}$mol/L

(c)和(d)分别同(a)和(b)一样。

22.100 求要使 Zn^{2+} 从初始浓度 0.20mol/L 降到 1.0×10^{-4}mol/L，下列各物质的平衡浓度各为多少？(a) NH_3 和 $Zn(NH_3)_4^{2+}$（假设没有副反应）；(b) 与 $Zn(OH)_2(s)$ 平衡的 OH^-；(c) OH^- 与 $Zn(OH)_4^{2-}$；(d) 计算(a) 中平衡时 $[OH^-]$ 的值，并用这一数值来推测加入足量的氨达到(a) 中计算的平衡浓度时，是否优于 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 生成 $Zn(OH)_2$ 或 $Zn(OH)_4^{2-}$？(e) 如果把 NH_3 的浓溶液慢慢地加入到 0.20mol/L 的 Zn^{2+} 溶液中去，将出现什么现象？

解

(a) $Zn^{2+} +4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$ $\qquad K_f=\frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4}=5\times10^8$

对于 1×10^{-4}mol/L Zn^{2+} 平衡时，$[Zn(NH_3)_4^{2+}]=(0.20)-(1\times10^{-4})=0.20$mol/L

$$K_f=\frac{0.20}{(1.0\times10^{-4})[NH_3]^4}=5\times10^8$$

$[NH_3]^4=4\times10^{-6}=400\times10^{-8}$ $\qquad [NH_3]=4.5\times10^{-2}$mol/L

(b) $Zn(OH)_2 \longrightarrow Zn^{2+} +2OH^-$ $\qquad K_{sp}=[Zn^{2+}][OH^-]^2$

$$[OH^-]^2=\frac{1.8\times10^{-14}}{1.0\times10^{-4}}=1.8\times10^{-10} \qquad [OH^-]=1.3\times10^{-5}\text{mol/L}$$

(c) $Zn^{2+} +4OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$

$$\frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4}=5\times10^{14}\qquad \frac{0.20}{(1.0\times10^{-4})[OH^-]^4}=5\times10^{14}$$

$$[OH^-]^4=4\times10^{-12}\qquad [OH^-]=1.4\times10^{-3}$$

(d) 与(a) 中的 NH_3 浓度平衡的 OH^- 的浓度可如下求得

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$$

设$[NH_4^+]=[OH^-]=x$

$$\frac{x^2}{4.5\times10^{-2}}=1.8\times10^{-5}\qquad x^2=8.1\times10^{-7}\qquad x=9.0\times10^{-4}=[OH^-]$$

OH^- 的这一浓度(9.0×10^{-4})足够使产生 $Zn(OH)_2$ 沉淀[见(b)],但不足以生成 $Zn(OH)_4^{2-}$[见(c)]。

同理,当$[Zn^{2+}]$降到 1.0×10^{-10}mol/L 时,通过类似的计算可得:(a) 1.4mol/L NH_3 (b) 1.3×10^{-2}mol/L OH^- (c) 4.5×10^{-2}mol/L OH^-。而(d)中所需 OH^- 的浓度为 5.0×10^{-3}mol/L,这一浓度不足以产生 $Zn(OH)_2$ 沉淀,所以配合物能够稳定存在。

(e) 把 NH_3 溶液加入到含 Zn^{2+} 的溶液中去时,先生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀,随后沉淀溶解形成配合物 $Zn(NH_3)_4^{2+}$。

22.101 解释为什么 0.10mol/L 的 NH_3 溶液(a) 能够与含 Fe^{2+} 0.10mol/L 的溶液形成 $Fe(OH)_2$沉淀? (b) 不能与含$[NH_4^+]$和$[Mg^{2+}]$分别为 0.20mol/L 和 0.10mol/L 的溶液形成沉淀? (c) 不能与含 0.010mol/LAg^+的溶液形成 AgOH 沉淀?

解 (a) NH_3 水解产生的 OH^- 的浓度大于生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀所需的 OH^- 的浓度。(b) NH_4^+ 起到缓冲剂的作用,从而抑制 OH^- 的浓度,使其不足以达到生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀所需要的值。(c) NH_3 与 Ag^+ 更易生成可溶的配合物 $Ag(NH_3)_2^+$。

22.102 在含有$[Ag^+]$和$[H_3O^+]$均为 0.10mol/L 的 1.0L 溶液中通入 0.010mol 气体 NH_3,则 NH_3 与哪个离子的反应量多些? 通过计算来回答。

解

$$Ag^+ +2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+\qquad K_f=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}=1\times10^8$$

$$H_3O^+ +NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ +H_2O\qquad K=\frac{K_b}{K_w}=\frac{1.8\times10^{-5}}{1.0\times10^{-14}}=1.8\times10^9$$

假设所有的 NH_3 均与 Ag^+ 反应,则

$$[Ag(NH_3)_2^+]=0.0050\text{mol/L}\qquad [Ag^+]=0.095\text{mol/L}\qquad [NH_3]=x$$

$$\frac{0.0050}{(0.095)x^2}=1\times10^8\qquad x=2.3\times10^{-5}\text{mol/L}$$

相反,假设所有的 NH_3 均与 H_3O^+ 反应,则

$$K=\frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]}=\frac{0.010}{(0.090)x}=1.8\times10^9\qquad x=6.2\times10^{-11}\text{mol/L}$$

因为完全与 H_3O^+ 反应时 NH_3 的剩余浓度更低,则其以与 H_3O^+ 反应主。

22.103 需在 1.0L 水中加入多少固体 $Na_2S_2O_3$ 刚好能使 0.00050mol 的 $Cd(OH)_2$ 溶解完全? 已知 Cd^{2+} 与 $S_2O_3^{2-}$ 形成配合物的稳定常数 K_1 和 K_2 分别为 8.3×10^3 和 2.5×10^2(此题可先判断在此溶液中 CdS_2O_3 和 $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$ 谁为主导)。

解

$$Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} +2OH^-\qquad K_{sp}=[Cd^{2+}][OH^-]^2=4.5\times10^{-15}$$

$$Cd^{2+}+S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cd(S_2O_3)\qquad K_1=\frac{[Cd(S_2O_3)]}{[Cd^{2+}][S_2O_3^{2-}]}=8.3\times10^3$$

$$Cd(S_2O_3)+S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cd(S_2O_3)_2^{2-}\qquad K_2=\frac{[Cd(S_2O_3)_2^{2-}]}{[Cd(S_2O_3)][S_2O_3^{2-}]}=2.5\times10^2$$

假设 $S_2O_3^{2-}$ 不发生水解,则

$$[Cd^{2+}]+[Cd(S_2O_3)]+[Cd(S_2O_3)_2^{2-}]=0.00050$$

$$[Cd^{2+}]+K_1[Cd^{2+}][S_2O_3^{2-}]+K_1K_2[Cd^{2+}][S_2O_3^{2-}]^2=0.00050$$

$$[Cd^{2+}]=\frac{K_{sp}}{[OH^-]^2}=\frac{4.5\times10^{-15}}{(0.0010)^2}=4.5\times10^{-9}\text{mol/L}$$

设$[S_2O_3^{2-}]=x$,则

$$1+K_1x+K_1K_2x^2=\frac{5.0\times10^{-4}}{4.5\times10^{-9}}=1.1\times10^5$$

假设以二级配合物为主,则

$$(2.1\times10^{6})(x^{2})=1.1\times10^{5}\qquad x=0.23\text{mol/L}$$

一级配合物所消耗的 $S_2O_3^{2-}$ 可忽略,则实际上需要 0.23mol 的 $S_2O_3^{2-}$。

验证:$1+(8.3\times10^{3})(0.23)+(2.1\times10^{6})(0.23)^{2}=1.1\times10^{5}$　其中第二项仅为 1.9×10^{3}。

22.104 求 AgSCN 在 0.0030mol/L NH_3 溶液中的溶解度为多少?

解☞ 假设实际上溶解的 Ag^+ 均以配合物的形式存在,设 AgSCN 的溶解度为 x,则 $x=[SCN^-]=[Ag(NH_3)_2^+]$。而溶液中游离的 Ag^+ 的浓度可由配合物的离解平衡常数求得

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}=K_d\quad 即\quad [Ag^+]=\frac{K_d[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}=\frac{(1.0\times10^{-8})x}{(0.0030)^2}=1.1\times10^{-3}x$$

因为游离的 Ag^+ 与发生配位反应的 Ag^+ 的比仅为 1.1×10^{-3},则说明原假设是正确的。由 $[Ag^+][SCN^-]=K_{sp}$,得

$$(1.1\times10^{-3}x)x=1.1\times10^{-12}\quad 则\quad x=3.2\times10^{-5}$$

这一结果也验证了另一假设。如果每升溶液中生成了 3.2×10^{-5}mol 配合物,则 NH_3 的消耗量为 $2(3.2\times10^{-5})=6.4\times10^{-5}$mol/L,可见实际上溶液中游离态氨的浓度(0.0030mol/L)基本上保持不变。

22.105 在 0.0040mol/L Ag^+ 溶液中$[Cl^-]$为 0.0010 mol/L 时,需加入多少 NH_3 刚好能够不生成 AgCl 沉淀?

解☞ 在本题中加入的 NH_3 使大部分 Ag^+ 以配合物的形式存在,而使溶液中不生成 AgCl 沉淀的没有配位的 Ag^+ 的浓度上限则可由 AgCl 的 K_{sp} 求得

$$[Ag^+][Cl^-]=1.0\times10^{-10}\quad 则\quad [Ag^+]=\frac{1.0\times10^{-10}}{[Cl^-]}=\frac{1.0\times10^{-10}}{0.0010}=1.0\times10^{-7}$$

则必须加入足量的 NH_3 使$[Ag^+]$低于 1.0×10^{-7} mol/L。此时$[Ag(NH_3)_2^+]=0.0040-(1.0\times10^{-7})\approx0.0040$ mol/L。

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}=K_d\quad 则\quad [NH_3]^2=\frac{K_d[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]}=\frac{(1.0\times10^{-8})(0.0040)}{1.0\times10^{-7}}=4.0\times10^{-4}$$

得$[NH_3]=0.020$ mol/L。则所加 NH_3 的量等于溶液中游离的 NH_3 与参与配位的 NH_3 之和,即每升溶液中需加入 $0.020+2(0.0040)=0.028$mol 的 NH_3。

22.106 把过量的 AgCl 与 AgBr 加入到 0.0200mol/L NH_3 溶液中振荡,求所得溶液中 Ag^+,Br^-,Cl^-,$[Ag(NH_3)_2]^+$,NH_4^+,OH^- 的浓度分别为多少?假设没有一级配合物生成。

解☞

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-\qquad K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=1\times10^{-10}$$

$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-\qquad K_{sp}=[Ag^+][Br^-]=5\times10^{-13}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+\qquad K_f=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}=1\times10^{8}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-\qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}$$

因为 AgBr 的 K_{sp} 比 AgCl 的 K_{sp} 要小 200 倍,所以其溶解产生的 Ag^+ 可忽略不计,同样 NH_3 水解产生的 NH_4^+ 也可忽略不计。由第一个和第三个方程可求得 Ag^+ 的浓度

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{K_f[NH_3]^2}$$

又因为绝大多数溶解的 Ag^+ 都以配合物的形式存在,且同时产生等量的 Cl^-,即

$$[Cl^-]\approx[Ag(NH_3)_2^+]=c\qquad \frac{K_{sp}}{c}=\frac{c}{K_f[NH_3]^2}$$

又知 NH_3 的浓度约等于 $0.0200-2c$,则

$$c=(\sqrt{K_{sp}K_f})(0.0200-2c)=(10^{-1})(0.0200-2c)=(2\times10^{-3})-(0.2c)$$

$$1.2c=2\times10^{-3}\qquad c=1.7\times10^{-3}=[Ag(NH_3)_2^+]=[Cl^-]$$

$$[NH_3]=0.0200-2c=0.0200-(2)(1.7\times10^{-3})=1.7\times10^{-2}$$

$$[Ag^+]=\frac{1\times10^{-10}}{1.7\times10^{-3}}=6\times10^{-8}=\frac{1.7\times10^{-3}}{(1\times10^{8})(1.7\times10^{-2})^2}$$

(由 K_{sp} 可得)　　　　(由 K_f 可得)

$$[Br^-]=\frac{5\times10^{-13}}{6\times10^{-8}}=8\times10^{-6}$$　（产生的 $Ag(NH_3)_2^+$ 可以忽略）

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.8\times10^{-5}=\frac{x^2}{1.7\times10^{-2}}$$

$$x=\sqrt{(1.8\times10^{-5})(1.7\times10^{-2})}=6\times10^{-4}=[NH_4^+]=[OH^-]$$

可见 NH_3 的水解量只占 3.5%，是可以忽略的。

22.107 Cl^- 与 Fe^{3+} 生成配合物的逐级稳定常数 K_1，K_2，K_3 分别是 30、4.5、0.10。在 0.0100mol/L $FeCl_3$ 溶液中主要的含铁物质是什么？假设溶液为微酸性以防发生水解。

解 因为不存在过量的配体，则我们可先假设 $FeCl_3$ 完全电离，也即 Fe^{3+} 和 Cl^- 的浓度分别为 0.0100mol/L 和 0.0300mol/L，然后又以一级配合为主进行配位反应

	Fe^{3+}	+ Cl^-	$\rightleftharpoons FeCl^{2+}$
没有生成配合物时的浓度	0.0100	0.0300	0.000
生成配合物时的改变浓度	$-x$	$-x$	$+x$
平衡时的浓度	$0.0100-x$	$0.0300-x$	x

$$\frac{x}{(0.0100-x)(0.0300-x)}=K_1=30$$

解之得　$x=0.0043=[FeCl^{2+}]$　$0.0300-x=0.0257=[Cl^-]$　$0.0100-x=0.0057=[Fe^{3+}]$

进行验证：把上面的结果代入到二级配合反应式中去

	$FeCl^{2+}$	+ Cl^-	$\rightleftharpoons FeCl_2^+$
没有生成配合物时的浓度	0.0043	0.0257	0
生成二级配合物时改变的浓度	$-y$	$-y$	$+y$
平衡时的浓度	$0.0043-y$	$0.0257-y$	y

$$\frac{y}{(0.0043-y)(0.0257-y)}=K_2=4.5 \qquad y=0.0004=[FeCl_2^+]$$

可见$[FeCl_2^+]$不到$[FeCl^{2+}]$的 10%，处于允许的误差范围内，这样我们就不必回到 K_1 的表达式中去校正一级配合物的量（同时对络合反应的前两步进行处理可以得到：$[Fe^{3+}]=0.0054$ mol/L，$[FeCl^{2+}]=0.0041$ mol/L，$[FeCl_2^+]=0.00046$ mol/L，$[Cl^-]=0.0250$ mol/L；一般来说这么小的差别不需要进行校正，故原假设是可行的）。

这样我们就证明了铁主要是以几乎等量的 Fe^{3+} 和 $FeCl^{2+}$ 形式存在，$FeCl_2^+$ 要少一个数量级，而未电离的 $FeCl_3$ 的量更少。

22.108 在$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$水溶液中加入 OH^- 形成配合物$[Cr(H_2O)(OH)_4]^-$，写出其各级化学反应式。

解

$$Cr(H_2O)_6^{3+}+OH^-\rightleftharpoons[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$$

$$[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}+OH^-\rightleftharpoons[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^+$$

$$[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^++OH^-\rightleftharpoons[Cr(H_2O)_3(OH)_3](s)$$

$$[Cr(H_2O)_3(OH)_3]+OH^-\rightleftharpoons[Cr(H_2O)_2(OH)_4]^-$$

22.109 把 1.5mol $CuCl_2\cdot2H_2O$ 溶解到足够的水中制成 1.0L 的溶液，见表 22.3，求溶液中各种离子的浓度分别为多少？

解　$Cu^{2+}+Cl^-\rightleftharpoons CuCl^+$　　$K_f=\frac{[CuCl^+]}{[Cu^{2+}][Cl^-]}=1.0$

	初始	生成	消耗	平衡
$[Cu^{2+}]$	1.5		x	$1.5-x$
$[Cl^-]$	3.0		x	$3.0-x$
$[CuCl^+]$	0.0	x		x

$$K_f=\frac{x}{(1.5-x)(3.0-x)}=1.0 \qquad x=4.5-4.5x+x^2 \qquad 0=x^2-5.5x+4.5$$

$$x=\frac{5.5\pm\sqrt{(5.5)^2-4(4.5)}}{2}\text{(二次根式)} \qquad x=1.0\text{ 或 }4.5$$

$$[CuCl^+]=1.0\text{mol/L} \qquad [Cu^{2+}]=0.5\text{mol/L} \qquad [Cl^-]=2.0\text{mol/L}$$

22.4 平衡的多种应用

22.110 在 298K、单位活度时，查表求 OH^- 的 $S^\ominus$ 值。

解 已知化学反应：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 的 $\Delta H^\ominus=13.4$kcal(查表 18.2 和 18.3)，$K_w=1.0\times 10^{-14}$。则可求出 $\Delta G^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 的值

$$\Delta G^\ominus=-2.30RT\log K=19.1\text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ominus=\frac{\Delta H^\ominus-\Delta G^\ominus}{T}=\frac{(13.4-19.1)(10^3)}{298}=-19.2\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S^\ominus=S^\ominus(H^+)+S^\ominus(OH^-)-S^\ominus(H_2O)$$

从表 18.5 可得 $S^\ominus(H_2O)=70.0$J/mol·K$=16.7$cal/mol·K

$$-19.2=0.0+S^\ominus(OH^-)-16.7 \qquad S^\ominus(OH^-)=-2.5\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

22.111 用表 18.2，18.3，18.5，18.6 中的数据求 AgCl 的 K_{sp} 值，并与表中的值 1.0×10^{-10} 相比较。

解 此过程可以表示成 $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(Ag^+)+\Delta H_f^\ominus(Cl^-)-\Delta H_f^\ominus(AgCl)=25.3+(-40.0)-(-30.36)=15.7$kcal/mol

$\Delta S^\ominus=S^\ominus(Ag^+)+S^\ominus(Cl^-)-S^\ominus(AgCl)=17.7+13.2-23.0=7.9$cal/mol·K

$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus=15700-(298)(7.9)=13350$cal

$$-\log K=\frac{\Delta G^\ominus}{2.30RT}=\frac{13350}{(2.30)(1.99)(298)}=9.79 \qquad K=10^{-9.79}=1.6\times 10^{-10}$$

对于这类数据，其精确性不是太好，一般两种不同的方法其结果只要数量级一致，就容许有一定的误差。

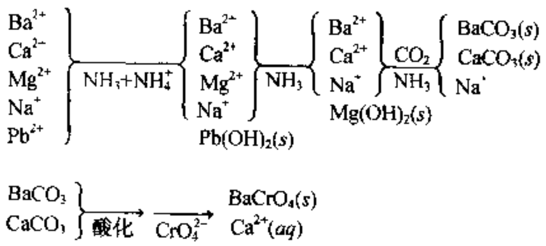
22.112 1.0L 某溶液中含有 Cu^{2+} 和 Fe^{2+}，均为 0.15mol，在此溶液中通入 H_2S 直到没有变化再发生也即达到饱和。求在所得溶液中 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的浓度分别为多少？

解 当 H_2S 与 Cu^{2+} 反应时有 H_3O^+ 生成，而在酸性溶液中 Fe^{2+} 不与 H_2S 反应，则此溶液与题 22.64 中的相同，可得

$$[Cu^{2+}]=8\times 10^{-15}\text{mol/L} \qquad [Fe^{2+}]=0.15\text{mol/L}$$

22.113 仅用 CO_2，NH_3，NH_4NO_3 和 K_2CrO_4，设计一个方案定性地分离和鉴定下列各种离子：Ba^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Na^+，Pb^{2+}。设各种离子的浓度均为 0.10mol/L，并说明每一步中的 pH 值及试剂的浓度。

解



可把生成的 $Pb(OH)_2$ 沉淀用酸溶解后，加入铬酸根，由产生的黄色沉淀可鉴定 Pb^{2+}。Na^+ 则可通过其燃烧的黄色火焰鉴定出来。

22.114 在一标准的定性分析中，分离出第 I 族元素的阳离子后，在酸性溶液中使第 II 族元素的阳离子形成硫化物沉淀从而被分离掉。问能否在中性或碱性溶液中生成硫化物沉淀？为什么要在酸性条件下？

解 在中性或碱性溶液中除了可溶性的硫化物外，其他阳离子都会生成沉淀。所以在酸性条件下进行是为了防止第Ⅲ族元素的阳离子发生沉淀。

22.115 假设只能从含有等量的 $NaCl$，$BaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 的混合溶液中获得第Ⅱ族元素的金属。则设计方案制取纯的下列各物质。

(a) $MgSO_4$ (b) 金属 Ba (c) $Ba(C_2H_3O_2)_2$

解 (a) 在混合溶液中加入 NaOH 则生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，而 Na^+ 和 Ba^{2+} 留在溶液中。过滤后在 $Mg(OH)_2$ 沉淀中加入 H_2SO_4 则转化为 $MgSO_4$ 溶液，把溶液中的水蒸发后则得到 $MgSO_4$ 晶体。(b) 把 Na_2CO_3 加入到(a) 的剩余溶液中去，则生成 $BaCO_3$ 沉淀，过滤后在 $BaCO_3$ 沉淀中加入 HCl 则转化为 $BaCl_2$ 溶液。

$$BaCO_3+2HCl \longrightarrow BaCl_2+H_2O+CO_2$$

把溶液中的水蒸发掉，把所得的$BaCl_2$固体熔化后电解则得到金属 Ba。(c) 在由(b) 所得的 $BaCO_3$ 沉淀中加入 $HC_2H_3O_2$ 后蒸发则得到 $Ba(C_2H_3O_2)_2$。

$$2HC_2H_3O_2+BaCO_3 \longrightarrow Ba(C_2H_3O_2)_2+H_2O+CO_2$$

22.116 Al_2S_3 与水反应生成 H_2S 和一白色沉淀。指出白色沉淀是什么并写出反应式。

解 白色沉淀为 $Al(OH)_3$

$$Al_2S_3+6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3+3H_2S$$

22.117 解释下面的现象：(a) 当 H_2SO_4 与等量的碱如 NaOH 反应时，其产物为中性；(b) 当 $Ba(OH)_2$ 与等量的酸如 HCl 反应时，只有一半的 $Ba(OH)_2$ 被中和；(c) 当 H_2SO_4 与物质的量为其一半的 $Ba(OH)_2$ 反应时，只有一半的 H_2SO_4 被中和。

解 (a) 因为 HSO_4^- 是弱碱($K_2=1.2\times10^{-2}$)；(b) 因为 $Ba(OH)_2$ 是强碱，其在溶液中全部电离为 Ba^{2+} 和 OH^-；(c) 生成 $BaSO_4$ 沉淀，而 OH^- 的量只能使 H_2SO_4 被中和为 HSO_4^-。

22.118 当把含 Zn^{2+} 的溶液加入到 NaOH 溶液中，生成透明的溶液。当把 NH_4Cl 加入到此溶液中生成了 $Zn(OH)_2$ 沉淀。写出化学反应式并解释这一现象。

解

$$Zn^{2+}+4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq)$$

$$Zn(OH)_4^{2-}+2NH_4^+ \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s)+2NH_3+2H_2O$$

酸性的 NH_4^+ 与 $Zn(OH)_4^{2-}$ 反应则生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀。

22.119 运用 NH_3，NaOH，HCl，H_2S 中的哪种试剂能够分离下列各组的混合离子。(a) Cu^{2+} 和 Zn^{2+} (b) Cu^{2+} 和 Al^{3+} (c) Zn^{2+} 和 Al^{3+}

解 (a) 过量的 NaOH[生成 $Cu(OH)_2$ 沉淀和可溶的 $Zn(OH)_4^{2-}$]或 H_2S+HCl[只生成 CuS 沉淀但不生成 ZnS 沉淀]；(b) NH_3[生成 $Al(OH)_3(s)$沉淀和可溶的 $Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$]，过量的 NaOH[生成 $Cu(OH)_2(s)$沉淀和可溶的 $Al(OH)_4^-(aq)$]或 H_2S+HCl[只生成 CuS 沉淀但不与 Al^{3+}反应]；(c) NH_3[生成 $Al(OH)_3(s)$沉淀和可溶的 $Zn(NH_3)_4^{2+}(aq)$]。

22.120 完成下列各反应式：

(a) $Al(OH)_4^-+H_3O^+ \longrightarrow$

(b) $Al(OH)_4^-+4H_3O^+ \longrightarrow$

(c) $Ag(NH_3)_2^++Cl^-+2H_3O^+ \longrightarrow$

解 (a) $Al(OH)_4^-+H_3O^+ \rightleftharpoons Al(OH)_3(s)+2H_2O$

(b) $Al(OH)_4^-+4H_3O^+ \rightleftharpoons Al^{3+}+8H_2O$

(c) $Ag(NH_3)_2^++Cl^-+2H_3O^+ \rightleftharpoons 2NH_4^++AgCl+2H_2O$

22.121 运用适当的热力学数据比较在 25℃的水溶液中生成 $CaCO_3$ 和 $BaCO_3$ 沉淀时的 $\Delta H^\ominus$，$\Delta S^\ominus$，$\Delta G^\ominus$的值。通过画出能量图来说明 $\Delta H^\ominus$ 和 $T\Delta S^\ominus$ 对 $\Delta G^\ominus$ 的贡献(见第 18 章中用的焓变图)。讨论造成 $CaCO_3$ 和 $BaCO_3$ 溶解度近似的因素，解释为什么生成 $CaCO_3$ 沉淀的 $\Delta H^\ominus$ 值大？

解 $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \xrightarrow{1} CaCO_3$　　$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \xrightarrow{2} BaCO_3$

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^{\ominus}(CaCO_3) - \Delta H_f^{\ominus}(Ca^{2+}) - \Delta H_f^{\ominus}(CO_3^{2-})$$

$$= (-288.5) - (-129.77) - (-161.63) = 2.9\text{kcal}$$

查表 18.2 和 18.3 而得

$$\Delta H_2 = \Delta H_f^{\ominus}(BaCO_3) - \Delta H_f^{\ominus}(Ba^{2+}) - \Delta H_f^{\ominus}(CO_3^{2-})$$

$$= (-290.8) - (128.67) - (-161.63) = -0.5\text{kCal}$$

$$\Delta G = (-2.30RT)[\log(1/K_{sp})] = (+2.30RT)(\log K_{sp})$$

$$\Delta G_1^{\ominus} = (+2.30)(1.99)(298)[\log(1\times10^{-8})] = -10.9\text{kcal}$$

$$\Delta G_2^{\ominus} = (-2.30)(1.99)(298)[\log(5\times10^{-9})] = -11.3\text{kcal}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

$$\Delta S_1 = [2900 - (-10900)]/298 = 46.3\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_2 = [-500 - (-11300)]/298 = 36.2\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

能量图见图 22.1。虽然 $\Delta H^{\ominus}$ 值相差较大，但由于 $T\Delta S$ 值也同样相差那么多，所以两者的 $\Delta G^{\ominus}$ 值相近。

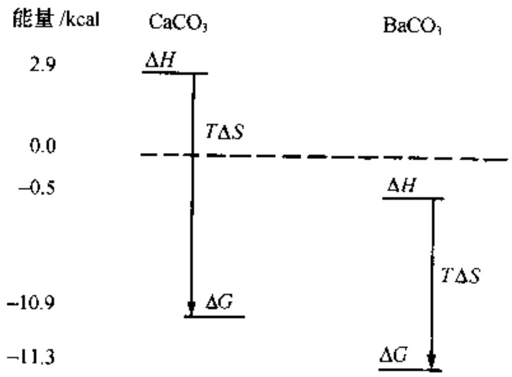


图 22.1

22.122 AB 的溶解反应为 $AB(s) \rightleftharpoons A^+(aq) + B^-(aq)$，已知 $K_{sp} = 8\times10^{-12}$，$\Delta S^{\ominus} = 25.3\text{cal/mol}\cdot\text{K}$，则求 $\Delta H_{298}^{\ominus}$。

解

$\Delta G^{\ominus} = (-2.30RT)(\log K) = (-2.30)(1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})[\log(8\times10^{-12})] = +15\text{kcal/mol}$

$\Delta H^{\ominus} = \Delta G^{\ominus} + T\Delta S = (15000\text{cal/mol}) + (25.3\text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\text{K}) = +22.5\text{kcal/mol}$

22.123 查表 18.2，18.3，18.5，18.6，估算 AgBr 的 K_{sp} 值。

解 $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$，要求 K_{sp} 的值，可先由 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 求出 $\Delta G^{\ominus}$ 的值。设反应单位为 1mol，则

$\Delta H^{\ominus} = \Delta H_f^{\ominus}(Ag^+) + \Delta H_f^{\ominus}(Br^-) - \Delta H_f^{\ominus}(AgBr) = (25.31\text{kcal}) + (-28.9\text{kcal}) - (-23.8\text{kcal})$
$= 20.2\text{kcal}$

$\Delta S^{\ominus} = S^{\ominus}(Ag^+) + S^{\ominus}(Br^-) - S^{\ominus}(AgBr) = (17.7\text{cal/K}) + (19.3\text{cal/K}) - (25.6\text{cal/K})$
$= 11.4\text{cal/K}$

$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = (20200\text{cal}) - (298\text{K})(11.4\text{cal/K}) = 16800\text{cal}$

$\Delta G^{\ominus} = (-2.30RT)(\log K)$

$$\log K = \frac{-\Delta G^{\ominus}}{2.30RT} = \frac{-16800\text{cal}}{(2.30)(1.99\text{cal/K})(298\text{K})} = -12.3 \qquad K = 4.8\times10^{-13} = K_{sp}$$

22.124 求反应：$Ag^+(s) + Br^-(aq) \rightleftharpoons AgBr(s)$ 的 $\Delta H^{\ominus}$ 值。(a) 直接查表 18.2 和 18.3；(b) 查表 18.5 和 18.6；(c) 对比二者的结果。

解 ☞

(a) $\Delta H^{\ominus}=\Delta H_f^{\ominus}(\text{AgBr})-\Delta H_f^{\ominus}(\text{Ag}^+)-\Delta H_f^{\ominus}(\text{Br}^-)=(-23.8\text{kcal})-(25.31\text{kcal})$
$-(-28.9\text{kcal})=-20.2\text{kcal}$

(b) $\Delta G^{\ominus}=(-2.30RT)[\log(1/K_{sp})]=(+2.30)(1.99)(298)[\log(5\times10^{-13})]=-16.8\text{kcal}$
(K_{sp}为此反应的逆反应，即溶解反应的常数)
$\Delta S^{\ominus}=S^{\ominus}(\text{AgBr})-S^{\ominus}(\text{Ag}^+)-S^{\ominus}(\text{Br}^-)$ (查表 18.5 和 18.6)
$=(25.6\text{cal/K})-(17.7\text{cal/K})-(19.3\text{cal/K})=-11.4\text{cal/K}$
$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=(-16800\text{cal})+(298\text{K})(-11.4\text{cal/K})=-20.2\text{kcal}$

(c) 二者的结果相同。

第23章 电化学

注意:开始本章解题之前,你应该先熟悉表23.1。

23.1 电量单位

23.1 将下列电学单位组合表示为一个电学单位:(a)伏特·安培 (b)安培·秒 (c)伏特/安培 (d)焦耳/伏特 (e)瓦特/安培·欧姆 (f)焦耳/秒 (g)焦耳/安培·秒 (h)焦耳/安培^2·秒。

解 (a)瓦特 (b)库仑 (c)欧姆 (d)库仑 (e)安培 (f)瓦特 (g)伏特 (h)欧姆

23.2 1.00A的电流在115V的电压下通过100s的时间,消耗多少能量?

解 能量等于电压与电荷的乘积或者是电压与电流和时间的乘积。

$$(115V)(1.00A)(100s)=11\ 500J=11.5kJ$$

23.3 从法拉第常量的定义,计算一个电子的电荷。

解 $\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{mol\ e}{6.02\times10^{23}e^-}\right)=1.60\times10^{-19}C/e^-$

23.4 假设一个灯泡通过的电流是2.0A,这盏灯在30s内使用的电荷是多少库仑?

解 电荷=电流×时间=(2.0A)(30s)=60C

23.5 在电镀槽中若以5A的电流通过36 000C电荷,需要多少时间?

解 时间(秒)$=\frac{电荷}{电流}=\frac{36\ 000C}{5A}=7\ 200s=2h$

23.6 若通过铜线横截面的电流为10^{-16}A,则每秒通过铜线的电子是多少?

解 由于1A=1C/s,所以 速率$=\frac{10^{-16}C/s}{1.6\times10^{-19}C/e}=600e/s$

23.7 一个原电池若在理想可逆情况下通过的电流是10^{-16}A。(a)在此电流下,电路中流过1mol电子需要多长时间?(b)在10ms内,电池中多少电子流过脉冲测量回路?

解 (a) $(1mol\ e^-)\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{1s}{10^{-16}C}\right)=9.65\times10^{20}s$

$$(9.65\times10^{20}s)\left(\frac{1h}{3\ 600s}\right)\left(\frac{1天}{24小时}\right)\left(\frac{1年}{365天}\right)=3.06\times10^{13}年$$

(b) $10ms=(10\times10^{-3}s)\left(\frac{1mol\ e^-}{9.65\times10^{20}s}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}e^-}{1mol\ e^-}\right)=6e^-$

23.8 假设一电阻加热器被包在一个50g的金属圆筒内。0.65A的电流流过电阻加热器24s,电阻加热器上的电压为5.4V。金属圆筒的初始温度为22.5℃,加热后升到29.8℃,如果损失在环境中的热量可以忽略不计,那么这个金属圆筒的比热容是多少?

解 产生的能量$=IVt=(0.65A)(5.4V)(24s)=84J=\frac{84J}{4.18J/cal}=20cal$[1]

另外,输出能量=(质量)×(比热容)×(升高的温度)

所以,20cal=(50g)×(比热容)[(29.8−22.5)K],由此可以得出比热容为0.055cal/g·K。

23.9 发电机在120V下发出15A电流,(a)计算发电机能提供的功率(单位为kW)。(b)发电机在2h内提供多少kW·h电能。(c)若价格为2¢/kW·h,这些电能价值如何?

---

1) 非法定单位,1cal=4.184J,已禁用。为维持原著风格,仍保留其用法。——译者注

解☞ (a) 功率=(15A)(120V)=1800kW

(b) 电能 =(1.8kW)(2h)=3.6kW·h

(c) 价值=(3.6kW·h)(2¢/kW·h)=7.2¢

23.10 电镀槽运行的电流为5A，问每小时电镀槽通过多少库仑的电荷？

解☞
$$5.0\text{A}=\left(\frac{5.0\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{3600\text{s}}{\text{h}}\right)=1.8\times10^4\text{C/h}$$

23.11 已知价格为5.0¢/kW·h，求一电动机在110V和15A下运行8.0h花费多少钱？

解☞ 由题23.1(a)知： (110V)(15A)=1650W=1.65kW

(1.65kW)(8.0h)(5.0¢/kW·h)=66¢

23.12 一个装有0.20m³ 水的水池被用作恒温槽，若用一浸入水中的250W的加热器，将水从20.0℃加热到25.0℃需要多长时间（水槽热容及其他热量损失忽略不计，假设水的密度是1 000kg/m³）？

解☞
$$\text{热量}=mc\Delta t=(0.20\times10^6\text{g})\left(\frac{4.18\text{J}}{\text{g}\cdot{}^\circ\text{C}}\right)(25.0^\circ\text{C}-20.0^\circ\text{C})$$
$$=(4.18\times10^6\text{J})\times\left(\frac{1\text{s}}{250\text{J}}\right)\left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}}\right)=4.6\text{h}$$

23.13 欲测某种液体的热容，放置100g此种液体于量热计中，液体用浸入性电热线圈加热。已知量热计加上线圈一起的热容为31.4J/K，0.5A的电流通过线圈整3min，加在线圈两端的电压是1.50V时，这100g样品温度升高0.800℃。求这种样品的比热容。

解☞
$$(3.000\text{min})\left(\frac{60\text{s}}{\text{min}}\right)\left(\frac{0.500\text{C}}{\text{s}}\right)(1.50\text{V})=135\text{J}$$

$$\text{热量}=\underbrace{mc\Delta t}_{\text{液体}}+\underbrace{(31.4\text{J/K})\Delta t}_{\text{量热计}}$$

$$135\text{J}=\left((100\text{g})c+\frac{31.4\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}\right)(0.800\text{K})\qquad c=1.38\text{J/g}\cdot\text{K}$$

23.14 NH_4NO_3 在水中的溶解热，可以通过测量抵消盐溶解时冷却所需的电功来确定。当 NH_4NO_3 加入水中后，电流通过电阻产生的热量给溶液加热，直到温度达到加入盐前的水平。在一次实验中，4.4g的 NH_4NO_3 加入200g水中，0.75A的电流通过加热器线圈，线圈两端的电压为6.0V，电流通电5.2min。请计算在水中溶解1.0mol NH_4NO_3，达到与上述实验相同的浓度时溶解热 ΔH。

解☞
$$(5.2\text{min})\left(\frac{60\text{s}}{\text{min}}\right)\left(\frac{0.75\text{C}}{\text{s}}\right)(6.0\text{V})=1.4\times10^3\text{J}=1.4\text{kJ}$$

$$(4.4\text{g } NH_4NO_3)\left(\frac{1\text{mol } NH_4NO_3}{80.0\text{g } NH_4NO_3}\right)=0.055\text{mol } NH_4NO_3\qquad(1.0\text{mol})\left(\frac{1.4\text{kJ}}{0.055\text{mol}}\right)=25\text{kJ}$$

23.2 电解

23.15 将1mol $CuCl_2$ 电解成铜和氯气需要多少法拉第的电量？

解☞ $Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$　　$2Cl^-\longrightarrow Cl_2+2e$

所以每摩尔 $CuCl_2$ 需要2mol电荷($2\mathscr{F}$)

23.16 用铜电极电解硫酸铜溶液，10.0A的电流电解1h，在电极和溶液中将会出现什么变化？

解☞ 电极上的反应如下：

阳极　　$Cu\longrightarrow Cu^{2+}+2e^-$

阴极　　$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$

$$\text{摩尔电子数}=(10.0\text{A})(3600\text{s})\left(\frac{1\text{C}}{1\text{A}\cdot\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol } e^-}{96\,500\text{C}}\right)=0.373\text{mol } e^-$$

既然生成或反应1mol铜需要2mol电子，那么溶解或沉积的铜的物质的量为

$$(0.373\text{mol } e^-)\left(\frac{1\text{mol Cu}}{2\text{mol } e^-}\right)=0.186\text{mol Cu}$$

所以有0.186mol Cu从阳极溶解,有0.186mol Cu沉积在阴极,而溶液中二价铜离子的数量保持不变。

23.17 在金电极之间,以一定电流通过 $AuCl_4^-$ 溶液。经过10min,阴极重量增加了1.314g,试问在此过程中,有多少电荷经过?电流是多少?

解答 阴极上的反应是三价金离子被还原为金

$$AuCl_4^- + 3e^- \longrightarrow Au + 4Cl^- \qquad n(Au)=\frac{1.314\text{g Au}}{197\text{g/mol Au}}=6.67\times10^3\text{mol Au}$$

$$q=(6.67\times10^3\text{mol Au})\left(\frac{3\text{mol }e^-}{\text{mol Au}}\right)=2.00\times10^{-2}\mathscr{F}$$

$$I=\frac{q}{t}=\frac{(2.00\times10^{-2}\mathscr{F})(96\,500\text{ C}/\mathscr{F})}{600\text{s}}=3.22\text{A}$$

23.18 电解池中装有2.0mol/L的硫酸铜溶液,0.2A的电流通过482s,可以沉积下多少铜?

解答 $(482\text{s})\left(\frac{2.0\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol Cu}}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{63.5\text{g Cu}}{\text{mol Cu}}\right)=0.32\text{g Cu}$

23.19 15.0A的电流通过 $CrCl_2$ 溶液45min,问(a)有多少克铜沉积在阴极?(b)在1atm、273K条件下,计算阳极产生的氯气体积。

解答 (a) $(2700\text{s})\left(\frac{15.0\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)=0.420\text{mol }e^-$

$$(0.420\text{mol }e^-)\left(\frac{1\text{mol Cr}}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{52.0\text{g Cr}}{\text{mol Cr}}\right)=10.9\text{g Cr}$$

(b) $(0.420\text{mol }e^-)\left(\frac{1\text{mol }Cl_2}{2\text{mol }e^-}\right)=0.210\text{mol }Cl_2$

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(0.210\text{mol }Cl_2)(0.0821\text{L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273\text{K})}{1.00\text{atm}}=4.71\text{L}$$

23.20 (a)计算用19 300C电荷还原 $Hg(NO_3)_2$ 产生多少克Hg?(b)若 $Hg_2(NO_3)_2$ 在(a)的条件下电解,会产生多少克Hg?

解答 (a) $(19\,300\text{C})\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol Hg}}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{201\text{g Hg}}{\text{mol Hg}}\right)=20.1\text{g}$

(b) $Hg_2^{2+}+2e\longrightarrow 2Hg \qquad (19\,300\text{C})\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{2\text{mol Hg}}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{201\text{g Hg}}{\text{mol Hg}}\right)=40.2\text{g}$

23.21 10.0A的电流电解 $CuSO_4$ 溶液965s能沉积出多少克铜?

解答 $$(965\text{s})\left(\frac{10.0\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol Cu}}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{63.5\text{g Cu}}{\text{mol Cu}}\right)=3.18\text{g}$$

23.22 10.0A的电流电解硫酸铜(II)溶液20.0min,计算此过程中可以沉积多少克铜?

解答 $$Cu^{2+}+2e\longrightarrow 2Cu$$

$$(20\text{min})\left(\frac{60.0\text{s}}{\text{min}}\right)\left(\frac{10.0\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol Cu}}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{63.55\text{g Cu}}{\text{mol Cu}}\right)=3.95\text{g}$$

23.23 从二价镍离子溶液中,在3h 20min沉积出100g镍,则通过的电流应为多大?

解答 $(100\text{g Ni})\left(\frac{1\text{mol Ni}}{58.7\text{g Ni}}\right)\left(\frac{2\text{mol }e^-}{\text{mol Ni}}\right)\left(\frac{96\,500\text{C}}{\text{mol }e^-}\right)=3.29\times10^5\text{C}$

$$(200\text{min})(60\text{s/min})=1.20\times10^4\text{s} \qquad \frac{3.29\times10^5\text{C}}{1.20\times10^4\text{s}}=27.4\text{A}$$

23.24 在氯离子的存在下,5.00A电流下电解3h,通过还原二价汞离子可以生成多少 Hg_2Cl_2?

解答 $$2Hg^{2+}+2Cl^-+2e^-\longrightarrow Hg_2Cl_2$$

$$(3.00\text{h})\left(\frac{3\,600\text{s}}{\text{h}}\right)\left(\frac{5.0\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol }e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol }Hg_2Cl_2}{2\text{mol }e^-}\right)\left(\frac{472.09\text{g }Hg_2Cl_2}{\text{mol }Hg_2Cl_2}\right)=132\text{g}$$

23.25 5.0A的电流电解30min,在阴极沉积3.048g的锌,由此计算锌的当量[1)]。

1) 当量属非法定物理量,为保持原书风格,中文译本保留了此种用法。——译者注

解 所用库仑数为$(5.00A)[(30.00\times60)s]=9.00\times10^3C$

所用电子数为$\frac{9.00\times10^3C}{9.65\times10^4C/mol\ e^-}=0.0933mol\ e^-$

当量$=1mol$电子转移所沉积的质量$=\frac{3.048g}{0.0933mol\ e^-}=32.7g/eq$

23.26 在含有Al_2O_3的电解池中，用125A的电流电解，需要多长时间才能沉积100g的铝？假设在铝的沉积是阴极惟一的反应，溶剂为Na_3AlF_6。

解 铝的当量$=\frac{1}{3}$(原子量)$=\frac{1}{3}(27.0)=9.00gAl/mol\ e^-$

$$n(e^-)=\frac{100g\ Al}{9.00Al/mol\ e^-}=11.1mol\ e^-$$

$$时间=\frac{电量}{电流}=\frac{(11.1mol\ e^-)(9.65\times10^4C/mol\ e^-)}{125A}=8.6\times10^3s=2.4h$$

23.27 40.0A的电流电解三价铋溶液，30min内能产生多少克铋？

解 $(30.0min)\left(\frac{60s}{min}\right)\left(\frac{40C}{s}\right)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\ 500C}\right)\left(\frac{1mol\ Bi}{3mol\ e^-}\right)\left(\frac{209g\ Bi}{mol\ Bi}\right)=52.0g\ Bi$

23.28 电解三价金溶液，要求在阴极每小时沉积5.00g金，需要多大电流？

解 $\left(\frac{5.00g\ Au}{h}\right)\left(\frac{1mol\ Au}{197g\ Au}\right)\left(\frac{3mol\ e^-}{mol\ Au}\right)\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{1h}{3\ 600s}\right)=2.04A$

23.29 某电解池电解液为$CuSO_4$，阴极为含有杂质的铜，问在150A的电流下电解12h，可以精炼出多少千克的铜(沉积在阴极上)？

解 $Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$

$$(12h)\left(\frac{3\ 600s}{h}\right)\left(\frac{150C}{s}\right)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\ 500C}\right)\left(\frac{1mol\ Cu}{2mol\ e^-}\right)\left(\frac{63.5g\ Cu}{mol\ Cu}\right)\left(\frac{10^{-3}kg}{g}\right)=2.1kg\ Cu$$

23.30 用3.0A的电流电解18g水需要多长时间？

解 $H_2O\longrightarrow H_2+\frac{1}{2}O_2$

$$(18g\ H_2O)\left(\frac{1mol\ H_2O}{18g\ H_2O}\right)\left(\frac{2mol\ e^-}{mol\ H_2O}\right)\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{1s}{3.0C}\right)\left(\frac{1h}{3\ 600s}\right)=18h$$

(注意：2mol电子在产生1mol H_2的同时，也产生了0.5mol的O_2。)

23.31 铅蓄电池的电极是Pb和PbO_2，放电过程中的反应如下：

$$Pb+PbO_2+2H_2SO_4\longrightarrow2PbSO_4+2H_2O$$

(a) 如果电池容量被设计为100A·h，电池最少需要多少铅(包括单质铅及化合物铅)？假设"利用率"为25%，即电池中25%的Pb和PbO_2实际参与电极反应。(b) 如果电池平均电压为2.00V，电池反应的吉布斯自由能变化为多少？

解 (a) $(100A\cdot h)=\left(\frac{100C}{s}\right)(3\ 600s)=3.60\times10^5C$

$$(3.60\times10^5C)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\ 500C}\right)\left(\frac{1mol\ Pb}{2mol\ e^-}\right)=1.87mol\ Pb$$

同样也需要1.87mol PbO_2，包含1.87mol Pb

$$\left(\frac{3.74mol\ Pb\ 消耗的}{0.25\ 系数}\right)=(14.9mol\ Pb\ 必需的)\left(\frac{207g\ Pb}{mol\ Pb}\right)=3.09kg\ Pb$$

$$(3.09kg\ Pb)\left(\frac{2.2\ lb}{kg}\right)=6.81\ lb\ Pb$$

(b) $\Delta G^\ominus=-n\mathscr{F}E^\ominus=-(2mol\ e^-)(96\ 500C/mol\ e^-)(2.00V)=-3.86\times10^5J=-386kJ$

23.32 6.00A的电流电解$AuCl_4^-$溶液，需要多长时间才可以沉积78.0g的金？与此同时在电解池阳极上产生多少氯气？

解 $AuCl_4^-+3e^-\longrightarrow Au+4Cl^-$　　$Cl^-\longrightarrow\frac{1}{2}Cl_2+e^-$

$$(78.0g\ Au)\left(\frac{1mol\ Au}{197g}\right)\left(\frac{3mol\ e^-}{mol\ Au}\right)=1.19mol\ e^-$$

$$(1.19mol\ e^-)\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{1s}{6.00C}\right)=19\ 100s=5.31h$$

$$(1.19\text{mol } e^-)\left(\frac{\frac{1}{2}\text{mol Cl}_2}{\text{mol } e^-}\right)\left(\frac{70.9\text{g Cl}_2}{\text{mol Cl}_2}\right)=42.2\text{g Cl}_2$$

23.33 已知一个电子的电荷为 1.60×10^{-19}C，从银溶液中沉积出 107.9g 的银需 96 500C，问 Avogadro 常量的值为多少？

解答

$$(107.9\text{g Ag})\left(\frac{1\text{mol Ag}}{107.9\text{g}}\right)\left(\frac{1\text{mol } e^-}{\text{mol Ag}}\right)=1.00\text{mol } e^-$$

$$(1.00\text{mol } e^-)=(96\,500\text{C})\left(\frac{1\text{电子}}{1.60\times10^{-19}}\right)=6.02\times10^{23}e^-$$

Avogadro 常量 6.02×10^{23} 等于每摩尔电子的电子数目。

23.34 2.00A 电流通过熔融锡盐 5h，沉积 22.2g 锡，试问此盐中锡的氧化数是多少？

解答 首先求锡的物质的量及电子的物质的量：

$$(5.00\text{h})\left(\frac{3600\text{s}}{\text{h}}\right)\left(\frac{2.00}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol } e^-}{96\,500\text{C}}\right)=0.373\text{mol } e^-$$

$$(22.2\text{g Sn})\left(\frac{1\text{mol Sn}}{118.69\text{g Sn}}\right)=0.187\text{mol Sn} \qquad \frac{0.373\text{mol } e^-}{0.187\text{mol Sn}}=\frac{2\text{mol } e^-}{\text{mol Sn}}$$

由于每摩尔锡的摩尔电子数等于每个锡原子氧化态的变化数，锡离子电解还原时氧化数降低 2，$Sn^{2+}+2e^-\longrightarrow Sn$ 所以锡盐中的锡应是二价。

23.35 在电解池中，15.0V 的电压下，要生成 1 000kg 的铝需要多少 kW·h 的电？

解答 $Al^{3+}+3e^-\longrightarrow Al$ $\quad (1.00\times10^6\text{g})\left(\frac{1\text{mol Al}}{27.0\text{g Al}}\right)\left(\frac{3\text{mol } e^-}{1\text{mol Al}}\right)\left(\frac{96\,500\text{C}}{1\text{mol } e^-}\right)=1.07\times10^{10}\text{C}$

$$(1.07\times10^{10}\text{C})(15.0\text{V})=1.61\times10^{11}\text{J}$$

$$(1.61\times10^{11}\text{W}\cdot\text{s})\left(\frac{1\text{kW}}{10^3\text{W}}\right)\left(\frac{1\text{h}}{3\,600\text{s}}\right)=4.47\times10^4\text{kW}\cdot\text{h}$$

23.36 在电解 $AuCl_4^-$ 溶液的过程中，溶液需要快速搅拌，请明确解释为什么搅拌在这个过程中如此重要？

解答 $AuCl_4^-$ 负离子带负电荷，由于同性相斥，在电场作用下向正极聚集，要使其在负极得电子还原，必须搅拌才能使 $AuCl_4^-$ 负离子靠近负极。

23.37 两个半电池分别是在硝酸银水溶液中的银电极和在硫酸铜(II)水溶液中的铜电极，把这两个半电池连接起来，这样每个半电池通过的电流一样。假设 2.00g 银金属沉积在第一个池子的阴极上，计算从第一个池子的阳极溶解下银的质量，以及沉积在第二个池子里的阴极上的铜的质量。

解答 $Ag^++e^-\longrightarrow Ag \qquad Ag\longrightarrow Ag^++e^- \qquad Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$

两个电解池通过的电量相同，如果 2.00g Ag 沉积在一个银电极上，那么必在另一个电极上溶解了 2.00g Ag。

$$(2.00\text{g Ag})\left(\frac{1\text{mol Ag}}{107.9\text{g Ag}}\right)\left(\frac{1\text{mol } e^-}{1\text{mol Ag}}\right)=0.0185\text{mol } e^-$$

$$(0.0185\text{mol } e^-)\left(\frac{1\text{mol Cu}}{2\text{mol } e^-}\right)\left(\frac{63.55\text{g Cu}}{\text{mol Cu}}\right)=0.589\text{g Cu}$$

23.38 (a) 在电镀槽中，1h 内通过 1.00mol 电子需要多大的电流？这 1.00mol 电子的转移能生成：(b) 多少克的铋及 (c) 多少克的镉？

解答 (a) $\left(\frac{1.00\text{mol } e^-}{\text{h}}\right)\left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}}\right)\left(\frac{96\,500\text{C}}{\text{mol } e^-}\right)=26.8\text{A}$

(b) $Bi^{3+}+3e^-\longrightarrow Bi$ (1.00mol e^-) $\quad \left(\frac{1\text{mol Bi}}{3\text{mol } e^-}\right)\left(\frac{209.0\text{Bi}}{\text{mol Bi}}\right)=69.7\text{g Bi}$

(c) $Cd^{2+}+2e^-\longrightarrow Cd$ (1.00mol e^-) $\quad \left(\frac{1\text{mol Cd}}{2\text{mol } e^-}\right)\left(\frac{112.4\text{g Cd}}{\text{mol Cd}}\right)=56.2\text{g Cd}$

23.39 用沉积 2.158g 银的同样电量，电解金盐溶液可沉积 1.314g 的金。已知银的当量是 107.9，计算金的当量及金盐中金的氧化数？

解答 2.158g 银的当量数为 $\frac{2.158\text{g}}{107.9\text{g/eq}}=0.02000\text{eq Ag}$

这样 1.314g Au 即 0.02000eq，所以金的当量为$\frac{1.314g}{0.02000eq}=65.70g/eq$

氧化数=还原成一个金原子所需的电子数$=\frac{金的原子量}{金的当量}=\frac{197.0}{65.7}=3$

23.40 一定电流电解某电解液 2.00h，产生 0.504g 氢，同样的电流在同样的时间内可产生多少克的氧及多少克的铜（二价铜溶液）？

解 由于相同电量产生不同物质的质量正比于它们的当量，氢的当量是 1.008，氧的当量是 8.00，铜是 31.8。

0.504g 氢的当量数为$\frac{0.504g}{1.008g/eq}=0.500eq$

所以也有 0.500 当量的氧和铜生成。

氧的质量为$(0.500eq)(8.00g/eq)=4.00g$　　铜的质量为$(0.500eq)(31.8g/eq)=15.9g$

23.41 0.2mol 电子依次通过两个电解池，一个含有银离子，另一个含有锌离子，假设每池中阴极的惟一反应就是离子还原成金属，会有多少克金属沉积下来？

解 1mol 电子生成一当量数的物质，因此 0.200mol 电子生成 0.200 当量数的物质，Ag^+ 的当量为$\frac{107.9}{1}=107.9$　　Zn^{2+} 的当量为$\frac{65.38}{2}=32.69$

所以沉积的银为$(0.2000mol\ e^-)(107.9g/mol\ e^-)=21.58g$

沉积的锌为$(0.2000mol\ e^-)(32.69g/mol\ e^-)=6.54g$

23.42 电解池中装有 50.00mL 浓度为 0.1000mol/L NaCl，0.2A 的电流电解 600s，如果在阳极反应仅生成氯气，而水在阴极还原成氢气，那么在电解之后溶液中氢氧根离子的浓度是多少？

解 $(600s)(0.200A)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\,500C}\right)=1.24\times10^{-3}mol\ e^-$

$$Cl^-\longrightarrow\frac{1}{2}Cl_2+e^-\qquad H_2O+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2+OH^-$$ 在还原过程中产生

$(1.24\times10^{-3}mol\ e^-)\left(\frac{1mol\ OH^-}{mol\ e^-}\right)=1.24\times10^{-3}mol\ OH^-$　$\frac{1.24mmol\ OH^-}{50.00mL}=0.0248mol/L\ OH^-$

23.43 电流效率的定义是所希望的电化学反应消耗电量与实际消耗的电量之比，乘以 100%。若 3.00A 的电流电解 10 000s 沉积 9.80g 铜，那么在此电解过程中，电流效率是多少？

解 $(9.80gCu)\left(\frac{1mol\ Cu}{63.546g}\right)\left(\frac{2mol\ e^-}{mol\ Cu}\right)=0.308\ mol\ e^-$

$(10\,000s)\left(\frac{3.00C}{s}\right)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\,500C}\right)=0.311mol\ e^-$

由上面计算我们可以知道，电流提供了 0.311mol 的电子，而其中 0.308mol 用来沉积铜，所以效率为$\left(\frac{0.308}{0.311}\right)(100\%)=99.1\%$

23.44 图 23.1 电池由多孔隔板隔成的三室组成，第一室是一个钴电极在 5L 的 0.100mol/L 二价硝酸钴盐的溶液里；第二室是 5.00L 0.100mol/L 的 KNO_3；第三室是一个银电极在 5L 的 0.100mol/L 硝酸银溶液里；假设在电解池中，正负离子运输电荷的能力相等，计算通过 0.1mol 电子后，电解池中每一室中每一种离子的浓度。

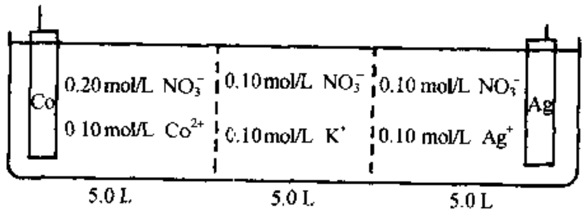


图 23.1

解析

$$Co^{2+}+2e^-\longrightarrow Co \qquad E^\ominus=-0.28V$$

$$Ag^++e^-\longrightarrow Ag \qquad E^\ominus=0.80V$$

$$2Ag^++Co\longrightarrow Co^{2+}+2Ag \qquad E^\ominus=1.08V$$

在左边部分，钴被氧化成二价钴，在右边部分，银离子要被还原成银，0.100mol 电子将导致下列数据的改变。

	第一室		第二室		第三室	
电极的影响	$+0.0500mol\ Co^{2+}$				$-0.100mol\ Ag^+$	
阳离子运动	$-0.0250mol\ Co^{2+}$		$+0.0250mol\ Co^{2+}$		$+0.0500mol\ K^+$	
			$-0.050mol\ K^+$			
阴离子运动改变物质的量引起浓度的变化	$+0.0500mol\ NO_3^-$					
最终浓度(mol/L)	Co^{2+}	0.105	Co^{2+}	0.00500	Ag^+	0.0800
	NO_3^-	0.210	K^+	0.090	NO_3^-	0.0900
			NO_3^-	0.100	K^+	0.0100

23.45 过氧化氢可通过下列反应制备：

$$2NH_4HSO_4\longrightarrow H_2+(NH_4)_2S_2O_8$$

$$(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O\longrightarrow 2NH_4HSO_4+H_2O_2$$

前一个是电解反应，后一个是水蒸气蒸馏过程，问假设阳极电流效率为 50%，则在第一个反应中需要多大电流产生足够的中间体以使得每小时产生 100g 的过氧化氢？

解析 $\left(\frac{100g\ H_2O_2}{h}\right)\left(\frac{1mol\ H_2O_2}{34.0g\ H_2O_2}\right)\left(\frac{1mol\ H_2}{mol\ H_2O_2}\right)\left(\frac{2mol\ e^-}{mol\ H_2}\right)\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{1h}{3\ 600s}\right)=158A$

这是 100%电流效率所需的电流强度，所以当阳极效率 50%时，需要 158/0.5=315A

23.46 1 000A 的电流电解 NaCl，需用多长时间才能产生 100 lb 的氯气，假设阳极上氯反应效率为 85%。

解析 $2Cl^-\longrightarrow Cl_2+2e^-$

$$(100\ lb\ Cl_2)\left(\frac{454g}{lb}\right)\left(\frac{1mol\ Cl_2}{71.0g\ Cl_2}\right)\left(\frac{2mol\ e^-}{mol\ Cl_2}\right)\left(\frac{96\ 500C}{mol\ e^-}\right)\left(\frac{1s}{1000C}\right)\left(\frac{1h}{3600s}\right)=34.3h$$

这是 100%反应效率所需的时间，所以当反应效率为 85%时，所需时间为 34.3h/0.85=40.3h

23.47 一定量的电流通过两个分开的电解池(其电解液分别是硝酸银，氯化锡)。如果在一个电解池的电极上沉积了 2.00g 银，则在另一个电解池内要沉积多少锡？

解析 $(2.00g\ Ag)\left(\frac{1mol\ Ag}{107.9g\ Ag}\right)\left(\frac{1mol\ e^-}{1mol\ Ag}\right)\left(\frac{1mol\ Sn}{2mol\ e^-}\right)\left(\frac{118.7g\ Sn}{mol\ Sn}\right)=1.10g\ Sn$

23.48 用电解方法从 $NaClO_3$ 中得到 245g $NaClO_4$ 需要多少库仑的电量？由于副反应，阳极效率为 60%。

解析 首先必须知道 $NaClO_4$ 在此反应中的当量，阳极反应平衡式是

$$ClO_3^-+H_2O\longrightarrow ClO_4^-+2H^++2e^-$$

$NaClO_4$ 的当量为 $\frac{化学式量}{转移的电荷数}=\frac{122.4}{2}=61.2$

则 $NaClO_4$ 的当量数为 $\frac{245g}{61.2g/eq}=4.00eq\ NaClO_4$

所以需要电子数为 $\frac{4.00eq}{0.60eq\ 阳极产物/mol\ e^-}=6.7mol\ e^-$

所以所需的库仑数为 $(6.7mol\ e^-)(9.6\times10^4C/mol\ e^-)=6.4\times10^5C$

23.49 在一个含有 $NiSO_4$ 溶液的电镀池中，用 15.0A 电流电镀 Ni，阴极同时产生 Ni 和 H_2，假设形成 Ni 的电极反应效率为 60.0%。(a) 问每小时在阴极上可镀上多少克 Ni？(b) 如果镀上的 Ni 沉积在阴极的一个薄片两面(假设该薄片的面积为 $4.0cm^2$，而 Ni 的密度是 $8.9g/cm^3$)？(c) 在标准压力下每小时能产生多少升的 H_2？

解 (a) 所用总库仑数$=(15.0\text{A})(3\,600\text{s})=5.40\times10^4\text{C}$

所用摩尔电子数$=\dfrac{5.40\times10^4\text{C}}{9.65\times10^4\text{C/mol}\ e}=0.560\text{mol}\ e$

所以沉积的 Ni 的当量数$=(0.600)(0.560\text{mol}\ e^-)(1\text{eq Ni/mol}\ e^-)=0.336\text{ eq Ni}$

Ni 的当量为$\dfrac{1}{2}$(原子量)$=29.4\text{g/eq}$　　所以沉积的 Ni 的质量应为$(0.336\text{ eq})(29.4\text{g/eq})=9.9\text{g}$

(b) 薄片两面的面积$=2(4.0\text{cm})(4.0\text{cm})=32\text{cm}^2$

9.9g Ni 的体积$=\dfrac{9.9\text{g}}{8.9\text{g/cm}^3}=1.11\text{cm}^3$　　所以电镀层的厚度$=\dfrac{1.11\text{cm}^3}{32\text{cm}^2}=0.035\text{cm}$

(c) 放出氢气的当量数为$(0.400)(0.560\text{F})(1\text{eq } H_2/\text{F})=0.224\text{eq } H_2$

一当量(1/2mol)氢气的体积$=\dfrac{1}{2}(22.4\text{L})=11.2\text{L } H_2$

所以放出氢气的体积$=(0.224\text{eq})(11.2\text{L/eq})=2.51\text{L } H_2$

23.50 假设不纯的铜含有铁、银、金等杂质，若 140A 的电流电解 482.5s，阳极减少 22.260g，阴极增加 22.011g，计算铁和纯铜的原始百分含量。

解 在阴极上增加的是纯铜，22.011g 铜即 0.3464mol，而剩下 0.249g 的杂质包括铁、金和银。只有铁和铜被氧化，而金银则沉到阳极泥中。由于每摩尔金属需要两摩尔电子才能氧化，所以：

$$(482\text{s})\left(\frac{140\text{C}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{mol}\ e^-}{96\,500\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol } M^{2+}}{2\text{mol}\ e^-}\right)=0.3500\text{mol } M^{2+}$$

铁的物质的量为 0.0036mol，铁的质量 0.20g。该金属有 98.88%的铜和 0.90%的铁。

23.3 原电池

23.51 什么物质可以将氟气氧化成氟离子？

解 氟气只可能通过电解而被氧化成氟离子，而不能被表 23.1 中的任何物质氧化。

表 23.1　25℃下标准还原电势

	$E^\ominus$/V		$E^\ominus$/V
$F_2+2e^-\longrightarrow 2F^-$	2.87	$Cu^{2+}+Cl^-+e^-\longrightarrow CuCl$	0.566
$S_2O_8^{2-}+2e^-\longrightarrow 2SO_4^{2-}$	2.0	$I_2+2e^-\longrightarrow 2I^-$	0.535
$Co^{3+}+e^-\longrightarrow Co^{2+}$	1.82	$Cu^++e^-\longrightarrow Cu$	0.52
$H_2O_2+2H^++2e^-\longrightarrow 2H_2O$	1.77	$Co(dip)_3^{3+}+e^-\longrightarrow Co(dip)_3^{2+}$	0.370
$MnO_4^-+4H^++3e^-\longrightarrow MnO_2+2H_2O$	1.70	$Fe(CN)_6^{3-}+e^-\longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.355
$PbO_2+4H^++SO_4^{2-}+2O^-\longrightarrow MnO_2+2H_2O$	1.70	$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$	0.34
$Ce^{4+}+e^-\longrightarrow Ce^{3+}$	1.70	$Hg_2Cl_2+2e^-\longrightarrow 2Hg+2Cl^-$	0.270
$MnO_4^-+8H^++5e^-\longrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$	1.51	$Hg_2Cl_2+2e^-\longrightarrow 2Hg+2Cl^-$(饱和 KCl)	0.244
$Au^{3+}+3e^-\longrightarrow Au$	1.50	$Ge^{2-}+2e^-\longrightarrow Ge$	0.23
$Cl_2+2e^-\longrightarrow 2Cl^-$	1.36	$AgCl+e^-\longrightarrow Ag+Cl^-$	0.222
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-\longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$	1.33	$PdI_2+2e^-\longrightarrow Pd+4I^-$	0.18
$Tl^{3+}+2e^-\longrightarrow Tl^-$	1.26	$Cu^{2+}+e^-\longrightarrow Cu^+$	0.15
$MnO_2+4H^++2e^-\longrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$	1.23	$Sn^{4+}+2e^-\longrightarrow Sn^{2+}$	0.13
$O_2+4H^++4e^-\longrightarrow 2H_2O$	1.229	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}+e^-\longrightarrow Ag+2S_2O_3^{2-}$	0.0017
$2IO_3^-+12H^++10e^-\longrightarrow I_2+6H_2O$	1.20	$2H^++2e^-\longrightarrow H_2$	0.0000
$Br_2+2e^-\longrightarrow 2Br^-$	1.09	$Ge^{4+}+2e^-\longrightarrow Ge^{2+}$	0.0
$AuCl_4^-+3e^-\longrightarrow Au+4Cl^-$	1.00	$Pb^{2+}+2e^-\longrightarrow Pb$	−0.126
$OCl^-+H_2O+2e^-\longrightarrow Cl^-+2OH^-$	0.94	$Sn^{2+}+2e^-\longrightarrow Sn$	−0.14
$Pd^{2+}+2e^-\longrightarrow Pd$	0.92	$2CuO+H_2O+2e^-\longrightarrow Cu_2O+2OH^-$	−0.15
$2Hg^{2+}+2e^-\longrightarrow Hg_2^{2+}$	0.92	$AgI+e^-\longrightarrow Ag+I^-$	−0.151
$Cu^{2+}+I^-+e^-\longrightarrow CuI$	0.85	$CuI+e^-\longrightarrow Cu+I^-$	−0.17
$Ag^++e^-\longrightarrow Ag$	0.799	$Ni^{2+}+2e^-\longrightarrow Ni$	−0.25
$Hg_2^{2+}+2e^-\longrightarrow 2Hg$	0.79	$Co^{2+}+2e^-\longrightarrow Co$	−0.28
$Fe^{3+}+e^-\longrightarrow Fe^{2+}$	0.771	$PbSO_4+2e^-\longrightarrow Pb+SO_4^{2-}$	−0.31
$O_2+2H^++2e^-\longrightarrow H_2O_2$	0.69	$Tl^-+e^-\longrightarrow Tl$	−0.336

续表

	$E^\ominus$/V		$E^\ominus$/V
$Cu_2O+H_2O+2e^- \longrightarrow 2Cu+2OH^-$	−0.34	$Mg^{2+}+2e^- \longrightarrow Mg$	−2.37
$Cd^{2+}+2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403	$Ce^{3+}+3e^- \longrightarrow Ce$	−2.48
$Fe^{2+}+2e^- \longrightarrow Fe$	−0.44	$Na^++e^- \longrightarrow Na$	−2.713
$Cr^{3+}+3e^- \longrightarrow Cr$	−0.74	$Ca^{2+}+2e^- \longrightarrow Ca$	−2.87
$Zn^{2+}+2e^- \longrightarrow Zn$	−0.7628	$Ba^{2+}+2e^- \longrightarrow Ba$	−2.90
$2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2+2OH^-$	−0.828	$Cs^++e^- \longrightarrow Cs$	−2.92
$Mn^{2+}+2e^- \longrightarrow Mn$	−1.18	$K^++e^- \longrightarrow K$	−2.93
$Al^{3+}+3e^- \longrightarrow Al$	−1.66	$Li^++e^- \longrightarrow Li$	−3.03
$H_2+2e^- \longrightarrow 2H^-$	−2.25		

23.52 写出电池反应，并计算电池的电极电势：$Zn|Zn^{2+}$ (1mol/L) ‖ Fe^{2+} (1mol/L), Fe^{3+} (1mol/L) | Pt

解析 半反应方程式及相应的标准电极电势如下：

$$Fe^{3+}+e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad E^\ominus=+0.77V \qquad Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e^- \quad E^\ominus=+0.76V$$

要得到电池反应的方程式，Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的半反应式必须乘2(变成2mol电子)，才能与Zn/Zn(Ⅱ)半反应式相加。然而其半反应的电势值不用乘2，因为半反应电势的值并不依赖于反应的物质的数量。将这两个反应式相加，得到下列的电池的反应式。

$$Zn+2Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+}+Zn^{2+} \qquad E^\ominus=1.53V$$

$E_{电池}$的符号与$-\Delta G$相对应，决定了反应的方向，正值表示上述反应向右自发进行，而负值将向相反的方向自发进行。

23.53 1.0mol/L 氢离子在 1.0atm 的氢气下产生的电势能否将 1.0mol/L 银离子氧化成金属银。

解析 可能产生的反应是 $2Ag+2H^+(1.0mol/L) \longrightarrow 2Ag^+(1.0mol/L)+H_2(1\ atm)$。

$$2Ag \longrightarrow 2Ag^++2e^- \qquad E^\ominus=-0.80V$$
$$2H^++2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E^\ominus=-0.00V$$
$$2Ag+2H^+ \longrightarrow H_2+2Ag^+ \qquad E^\ominus(电池)=-0.80V$$

标准电极电势为负值表明H^+溶液在该条件下不能氧化金属银。

23.54 某氢电极，其氢气压力为1atm，氢离子活度为1，与一个金属铜浸在1.00mol/L硫酸铜溶液的半电池相连，电池 Pt | H_2(1atm) | H^+(1mol/L) ‖ Cu^{2+}(1mol/L) | Cu 的电动势为0.34V，则 Cu/Cu^{2+} 半电池的标准电极电势是多少？

解析 由于所有的物质都是处于标准状态，氢半电池的电极电势是零，电池的电动势取决于铜半电池的电极电势，因此 Cu/Cu^{2+} 半电池的电极电势是0.34V，则 $E^\ominus=0.34V$。

23.55 给出下列半电池的反应：

$$Cu^{2+}(aq)+e^- \longrightarrow Cu^+(aq) \qquad E^\ominus=+0.15V$$
$$2H^+(aq)+2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\ominus=0.00V$$
$$CuI(s)+e^- \longrightarrow Cu(s)+I^-(aq) \qquad E^\ominus=-0.17V$$
$$Zn^{2+}(aq)+2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\ominus=-0.76V$$

计算电池 $Zn|Zn^{2+}$(1M) ‖ I^-(1M) | CuI | Cu 的电压。

解析
$$CuI(s)+e^- \longrightarrow Cu(s)+I^- \qquad E^\ominus=-0.17V$$
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}(aq)+2e^- \qquad E^\ominus=0.76V$$
$$2CuI+Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2Cu \qquad E^\ominus=0.59V$$

23.56 给出半电池反应及相应的还原电势如下：

(1) $A+e^- \longrightarrow A^-$ $\quad E^\ominus=-0.24V$

(2) $B^-+e^- \longrightarrow B^{2-}$ $\quad E^\ominus=1.25V$

(3) $C^-+2e^- \longrightarrow C^{3-}$ $\quad E^\ominus=-1.25V$

(4) $D+2e^- \longrightarrow D^{2-}$　　$E^\ominus=0.68V$

(5) $E+4e^- \longrightarrow E^{4-}$　　$E^\ominus=0.38V$

试问哪两个半电池反应组成的电池将得到最大的电动势。

解答　(2)和(3)，电极电势相差最大的两个半电池组成的电池具有最大的电池电动势。

23.57 画出下列电池反应的示意图，在图上标明电池的阴极和阳极，阴阳离子分别通过盐桥的方向，以及电子通过外电路迁移的方向，并计算每一个电池的 $E^\ominus$。

(a) $Sn+2Ag^+ \longrightarrow Sn^{2+}+2Ag$

(b) $2Cr+3H_2O+3OCl^- \longrightarrow 2Cr^{3+}+3Cl^-+6OH^-$

(c) $H_2+I_2 \longrightarrow 2H^++2I$

解答　(a) 由表 23.1 的数据

$$Sn^{2+}+2e^- \longrightarrow Sn \qquad E^\ominus=-0.14V$$

将方程换向，$E^\ominus$ 符号改变

$$Sn \longrightarrow Sn^{2+}+2e^- \qquad E^\ominus=+0.14V \qquad Ag^++e^- \longrightarrow Ag \qquad E^\ominus=0.80V$$

方程两边同乘以 2，不影响 $E^\ominus$

$$2Ag^++2e^- \longrightarrow 2Ag \qquad E^\ominus=0.80V$$

电池反应　$2Ag^++Sn \longrightarrow Sn^{2+}+2Ag$　　$E^\ominus=0.94V$　见图 23.2。

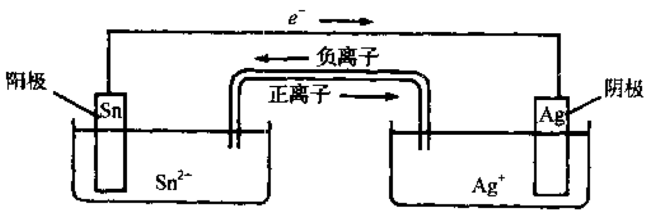


图 23.2

(b)

$$Cr^{3+}+3e^- \longrightarrow Cr \qquad E^\ominus=-0.74V$$

$$OCl^-+H_2O+2e^- \longrightarrow Cl^-+2OH^- \qquad E^\ominus=0.94V$$

$$2Cr \longrightarrow 2Cr^{3+}+6e^- \qquad E^\ominus=0.74V$$

$$3OCl^-+3H_2O+6e^- \longrightarrow 3Cl^-+6OH^- \qquad E^\ominus=0.94V$$

$$3OCl^-+2Cr+3H_2O \longrightarrow 2Cr^{3+}+3Cl^-+6OH^- \qquad E^\ominus=1.68V$$

见图 23.3。

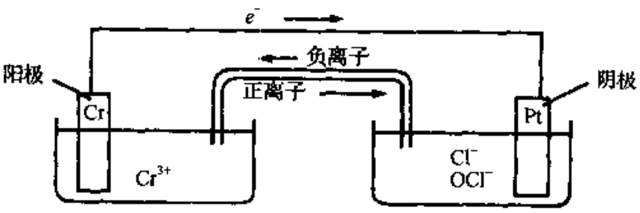


图 23.3

(c)

$$2H^++2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E^\ominus=0.00V$$

$$I_2+2e^- \longrightarrow 2I^- \qquad E^\ominus=0.54V$$

$$H_2 \longrightarrow 2H^++2e^- \qquad E^\ominus=0.00V$$

$$H_2+I_2 \longrightarrow 2H^++2I^- \qquad E^\ominus=0.54V$$

见图 23.4。

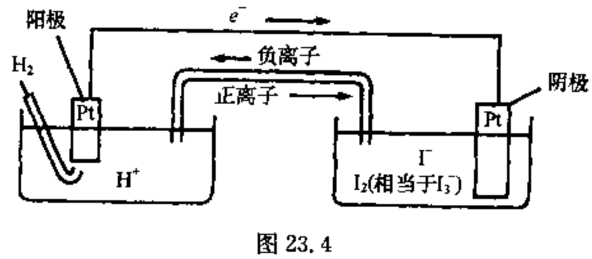


图 23.4

23.58 计算下列电池反应的标准电动势，并指出哪一个反应会按箭头所指方向自发进行。

(a) $2Fe^{2+}+Zn^{2+}\longrightarrow Zn+2Fe^{3+}$ (b) $Fe+2Fe^{3+}\longrightarrow 3Fe^{2+}$

(c) $Cd+2CuI\longrightarrow Cd^{2+}+2Cu+2I^-$ (d) $Ag+Cu^{2+}+2Cl^-\longrightarrow AgCl+CuCl$

解

(a) $2Fe^{2+}\longrightarrow 2Fe^{3+}+2e$ $E^\ominus=-0.771V$

$Zn^{2+}+2e\longrightarrow Zn$ $E^\ominus=-0.763V$

$2Fe^{2+}+Zn^{2+}\longrightarrow 2Fe^{3+}+Zn$ $E^\ominus=-1.534V$ 这个反应不自发

(b) $2Fe^{3+}+2e^-\longrightarrow 2Fe^{2+}$ $E^\ominus=0.771V$

$Fe\longrightarrow Fe^{2+}+2e^-$ $E^\ominus=0.44V$

$2Fe^{3+}+Fe\longrightarrow 3Fe^{2+}$ $E^\ominus=1.21V$

因为 $E^\ominus$ 为正，所以反应自发，注意溶液中 Fe^{2+} 是不发生歧化反应的。

(c) $Cd\longrightarrow Cd^{2+}+2e^-$ $E^\ominus=0.40V$

$2CuI+2e^-\longrightarrow 2Cu+2I^-$ $E^\ominus=-0.17V$

$2CuI+Cd\longrightarrow Cd^{2+}+2Cu+2I^-$ $E^\ominus=0.23V$ 这个反应自发

(d) $Ag+Cl^-\longrightarrow AgCl+e^-$ $E^\ominus=-0.222V$

$Cu^{2+}+Cl^-+e^-\longrightarrow CuCl$ $E^\ominus=0.566V$

$Ag+Cu^{2+}+2Cl^-\longrightarrow AgCl+CuCl$ $E^\ominus=0.344V$ 这个反应自发

23.59 以电极 Zn^{2+}/Zn 和 Ag^+/Ag 组成电池，其标准电动势是多少？哪一极是负极？写出在标准状态下电池的反应式。

解 从表 23.1 查得 Zn^{2+}/Zn 和 Ag^+/Ag 的标准电极电势分别为 −0.763V 和 +0.799V，电池的标准电动势是这两者之差，0.799−(−0.763)=1.562V。由于银电极的电势高，所以银离子是氧化剂，锌电极提供还原剂，因此负极是锌电极。电池反应式为 $Zn+2Ag^+\longrightarrow Zn^{2+}+2Ag$。

23.60 在标准状态下，Fe^{3+} 可以将 Br^- 氧化成 Br_2 吗？

解 从表 23.1 中可以知道，与 Br_2/Br^- 的电极电势(1.09V)相比，Fe^{3+}/Fe^{2+} 有较低的电极电势(0.711V)，因此 Fe^{3+} 可以还原 Br_2，而 Br^- 不能还原 Fe^{3+}(I^- 由于其电极电势低 0.535V，所以很容易被 Fe^{3+} 氧化成 I_2)。

23.61 (a) 由电极 Cd^{2+}/Cd 和 Cu^{2+}/Cu 组成的电池的标准电动势是多少？(b) 哪一个是正极？

解 (a) $Cd^{2+}+2e^-\longrightarrow Cd$ $E^\ominus=-0.403V$

$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$ $E^\ominus=+0.34V$

$Cd\longrightarrow Cd^{2+}+2e^-$ $E^\ominus=+0.403V$

$Cu^{2+}+Cd\longrightarrow Cd^{2+}+Cu$ $E^\ominus=+0.74V$

(b) Cu^{2+} 是氧化剂，Cu/Cu^{2+} 是正极

23.62 由电极 Sn^{2+}/Sn 和 Br_2/Br^- 组成的电池标准电动势是多少？

解 $E^\ominus(电池)=E^\ominus(Br)-E^\ominus(Sn)=(1.08V)-(-0.14V)=1.22V$

23.63 由反应 $2Ce^{4+}+Co\longrightarrow 2Ce^{3+}+Co^{2+}$ 构成电池，其电动势为 1.89V，Co^{2+}/Co 的标准还原电势为 −0.28V，计算由 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 标准还原电势。

解 $E^\ominus(电池)=E^\ominus(Ce)-E^\ominus(Co)=E^\ominus(Ce)-(-0.28V)=1.89V$

$$E^\ominus(Ce)=1.61V$$

23.64 相对饱和甘汞电极 Ag/AgCl 的电极电势为 −0.022V，则 Ag/AgCl 电极的标准还原电势是多少？

解

$$E^\ominus(电池)=E^\ominus(Ag/AgCl)-E^\ominus(甘汞)$$

$$E^\ominus(Ag/AgCl)=-0.022V+0.244V=0.222V$$

23.65 在标准浓度下，下列反应中 H_2O_2 作为氧化剂还是还原剂？

(a) I_2/I^- (b) $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (c) Fe^{3+}/Fe^{2+}

解答　$H_2O_2 \longrightarrow O_2+2H^++2e^-$　$E^\ominus=-0.69V$

$H_2O_2+2H^++2e \longrightarrow 2H_2O$　$E^\ominus=1.77V$

(a)　$2e^-+I_2 \longrightarrow 2I^-$　$E^\ominus=0.535V$

$I_2+H_2O_2 \longrightarrow O_2+2H^++2I^-$　$E^\ominus=-0.15V$

$2I \longrightarrow I_2+2e$　$E^\ominus=-0.535V$

$H_2O_2+2H^++2I^- \longrightarrow 2H_2O+I_2$　$E^\ominus=1.23V$

$E^\ominus$为正值的反应中，H_2O_2 是氧化剂。

(b)　$S_2O_8^{2-}+2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$　$E^\ominus=2.0V$

$H_2O_2+S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{2-}+O_2+2H^+$　$E^\ominus=1.3V$

$2SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-}+2e^-$　$E^\ominus=-2.0V$

$2SO_4^{2-}+H_2O_2+2H^+ \longrightarrow S_2O_8^{2-}+2H_2O$　$E^\ominus=-0.2V$

$E^\ominus$为正值的反应中，H_2O_2 是还原剂。

(c)　$Fe^{3+}+e^- \longrightarrow Fe^{2+}$　$E^\ominus=0.771V$

$2Fe^{3+}+H_2O_2 \longrightarrow 2Fe^{2+}+O_2+2H^+$　$E^\ominus=0.02V$

$Fe^{2-} \longrightarrow e^-+Fe^{3+}$　$E^\ominus=-0.771V$

$2Fe^{2+}+H_2O_2+2H^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+}+2H_2O$　$E^\ominus=1.00V$

$E^\ominus$为正值的反应中，H_2O_2 既是氧化剂，又是还原剂。事实上，这是 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 催化 H_2O_2 的自氧化还原。

23.66 在 25℃ pH=7.0 时对以下溶液进行连续电解，指出在没有(不可逆)电极极化作用的情况下每个电极上的主要产物：

(a) 1mol/L $NiSO_4$，钯电极　(b) 1mol/L $NiBr_2$，惰性电极　(c) 1mol/L Na_2SO_4，铜电极。

解答　(a)阴极反应：可考虑以下两种可能的反应过程

$$Ni^{2+}+2e^- \longrightarrow Ni \quad E^\ominus=-0.25V \tag{1}$$

$$2H^++2e^- \longrightarrow H_2 \quad E^\ominus=-0.00V \tag{2}$$

根据电极电势代数值最大的阴极过程最容易发生的规则。这里标准状态下氢电极电势最大，最容易发生还原反应。考察到溶液 pH 值增至 7.0，反应(2) E 可降低到−0.41V。这时镍的还原成为最可能过程。

阳极反应：可考虑三种可能的氧化过程，即以下还原半反应的逆反应

$$O_2+4H^++4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E^\ominus=1.23V \tag{3}$$

$$Pd^{2+}+2e^- \longrightarrow Pd \quad E^\ominus=0.92V \tag{4}$$

$$S_2O_8^{2-}+2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} \quad E^\ominus=2.0V \tag{5}$$

首先考虑反应(4)和(5)，虽然 Pd^{2+} 和 $S_2O_8^{2-}$ 的初始浓度为零，但如果这两种物质是主要产物，在电解过程延长时其浓度会增加。然而对于(3)，溶液的缓冲阻碍了[H^+]的形成，采用 pH=7.0 时和 0.82V 的 E 值更合适。很显然对于这三种可能的阳极过程，(3)具有最小的 E 值，因而最容易发生。

总之，可能的电极过程为

阳极 $2H_2O \longrightarrow O_2+4H^++4e^-$　　阴极 $Ni^{2+}+2e^- \longrightarrow Ni$

总反应 $2H_2O+2Ni^{2+} \longrightarrow O_2+4H^++2Ni$

(b) 阴极反应：同(a)，会发生镍的还原。

阳极反应："惰性电极"通常表示由于本身的高电极电位或电极表面制备过程中的极化效应使电极本身的反应可忽略，其余可能的阳极反应是以下反应的逆反应

$$Br_2+2e^- \longrightarrow 2Br^- \quad E^\ominus=1.08V \tag{6}$$

$$O_2+4H^++4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E^\ominus=1.23V \tag{3}$$

pH=7.0 时，(3)的 E 值为 0.82V，因此氧先放出[实际上，在液体中涉及 O_2 与液体和溶质作用的反应中，"过电位"或极化很难避免，以致于电解 $NiBr_2$ 时，在很多电极上都会导致 $NiBr_2$ 发生电解生成 Br_2]。

(c) 阴极反应：考虑钠电极，它的还原反应是

$$Na^++e^- \longrightarrow Na \quad E^\ominus=-2.71V \tag{7}$$

它的 E 值比(2)的低得多，在 pH=7.0 时 H_2 析出电位为−0.41V。因此，阴极有氢气放出。

阳极反应：除(3)和(5)之外，必须考虑铜电极的反应，它的逆反应为

$$Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu \qquad E^\ominus=0.34V \tag{8}$$

过程(8)有最低的 E 值，在析出氧之前铜会发生溶解。

23.67 在丹尼尔电池的 Cu^{2+}/Cu 半电池，锌(Ⅱ)离子会发生什么反应？在 Zn^{2+}/Zn 半电池，铜(Ⅱ)离子会发生什么反应？在电池放电和充电过程中，这些离子中的哪一种会进入电池的另一半？解释为什么丹尼尔电池不能被完全再充电。

解 Zn 离子不会在 Cu 半电池发生任何反应。然而 Cu(Ⅱ)离子在 Zn^{2+}/Zn 半电池与 Zn 电极接触时会被还原为 Cu。在放电过程中，Zn 离子会进入 Cu^{2+}/Cu 半电池。在充电时，Cu(Ⅱ)离子会进入 Zn^{2+}/Zn 半电池，在那里它会镀在电极上。

23.68 锡(Ⅱ)在非配位介质中对歧化反应是否稳定？

解

$$2e^- +Sn^{2+} \longrightarrow Sn \qquad E^\ominus=-0.14V$$

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}+2e^- \qquad E^\ominus=-0.13V$$

$$2Sn^{2+} \longrightarrow Sn+Sn^{4+} \qquad E^\ominus=-0.27V$$

该歧化反应不是自发的，因为 $E^\ominus$ 是负的，因此 Sn(Ⅱ)是稳定的。

23.69 为什么在 $Fe(NO_3)_3$ 溶液电解实验中不能用铁作电极？

解 电解液会与电极反应：

$$2Fe^{3+}+Fe \longrightarrow 3Fe^{2+} \qquad E^\ominus=1.21V$$

在没有另一半电池或电流的情况下该反应也会发生。

23.70 MnO_4^-/MnO_4 在酸溶液中的标准电极电位是多少？

解 电对的还原反应为

$$MnO_4^- +4H^+ +3e^- \longrightarrow MnO_2+2H_2O$$

可以写成两个半反应的差，它们的电极电势已在表 23.1 中列出。相应地 $nE^\ominus$ 值也可推出。

	反应	n	$E^\ominus$/V	$nE^\ominus$/V
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	5	1.51	7.55
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	2	1.23	2.46
相减：	$MnO_4^- - MnO_2 + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow 2H_2O$	3		5.09

重排： $MnO_4^- +4H^- +3e^- \longrightarrow MnO_2+2H_2O,\ n=3$

$$E^\ominus=\frac{5.09}{3}=1.70V$$

23.71 指出在 25℃的水溶液中以下物质非络合中间氧化态的稳定性：(a) 铊；(b) 铜。

解 (a) 问题是，中间态 Tl^+ 自发地分解为低态和高态，即 Tl 和 Tl^{3+}，可能的歧化反应为 $3Tl^+ \longrightarrow 2Tl+Tl^{3+}$，可以用离子-电子方法写成

$$2\times(Tl^+ +e^- \longrightarrow Tl) \tag{1}$$

$$Tl^+ \longrightarrow Tl^{3+}+2e^- \tag{2}$$

在(1)中，Tl^+/Tl 对是氧化剂；在(2)中，Tl^{3+}/Tl^+ 对是还原剂。如还原对的 $E^\ominus$ 比氧化对的 $E^\ominus$ 小，反应会在单位浓度下发生。因为 1.26V 比 -0.34V 大(表 23.1)，反应不可能像写的那样发生。所以 Tl^+ 不可能自发地分解成 Tl 和 Tl^{3+}，相比之下，逆反应是自发的：$2Tl+Tl^{3+} \longrightarrow 3Tl^-$。这意味着在金属 Tl 存在的条件下，Tl(Ⅲ)盐是不稳定的。

(b) Cu^- 的歧化采用 $2Cu^+ \longrightarrow Cu+Cu^{2+}$ 形式进行。离子-电子局部等式为 $Cu^+ +e^- \longrightarrow Cu$，和 $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+}+e^-$。如果还原电对 Cu^{2+}/Cu^+ 的 $E^\ominus$ 比氧化电对 Cu^+/Cu 的 $E^\ominus$ 小，则过程会发生。实际上，+0.16V(由问题 23.70 中的方法计算得到)比 0.52V 小。因此 Cu^+ 对溶液中的歧化反应不稳定。Cu(Ⅰ)的化合物只能以极难溶物质存在或在溶液中仅有很少量浓度的 Cu^+ 时存在。

23.72 利用表 23.1，解释为什么硫酸亚铜在水溶液中不会存在。

解

$$Cu^{2+} +e^- \longrightarrow Cu^+ \qquad E^\ominus=0.15V \qquad nE^\ominus=0.15 \tag{1}$$

$$Cu^{2+} +2e^- \longrightarrow Cu \qquad E^\ominus=0.34V \qquad nE^\ominus=0.68 \tag{2}$$

第二式减去第一式得到 $Cu^+ +e^- \longrightarrow Cu$，其中 $nE^\ominus=0.53$。因为 $n=1$，该半反应的标准还原势为

0.53V,将此式与 $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + e^-$ (其中 $nE^\ominus = -0.15$)合并,得到

$$2Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu \qquad E^\ominus = +0.38V$$

因为 $E^\ominus$ 是正的,该反应自发进行。也就是说,Cu^+ 在水溶液中歧化。因为 Cu^+ 不稳定,在水溶液中"硫酸铜"肯定是二价盐。

23.73 从表 23.1,说明在水溶液中 Cu^+ 和 Co^{3+} 都不稳定,但 Fe^{2+} 是稳定的。

解 Cu^+ 在水溶液中歧化(问题 23.72),Co^{3+} 使水氧化:

$$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+} \qquad E^\ominus = 1.82V$$
$$2H_2O \longrightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \qquad E^\ominus = -1.23V$$
$$4Co^{3+} + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4Co^{2+} \qquad E^\ominus = 0.59V$$

Fe^{2+} 不发生这两种反应,它是稳定的[见问题 23.58(b)]。

23.74 说明为何金属铝不能用铝盐的水溶液电解来生成。解释为何金属铝是用熔融的 Al_2O_3 和 Na_3AlF_6 的混合物电解生成,而不是只用熔融的 Al_2O_3。

解 水比铝离子($E^\ominus = -1.66V$)难还原($E^\ominus = -0.414V$)。Na_3AlF_6 能溶解 Al_2O_3 但没有铝离子那样容易还原。Al_2O_3 不能被很经济地熔融;它是一种难熔物质,用作炉衬,熔点 2045℃。

23.75 忽略电极极化作用,指出 25℃在以下连续电解过程中每个电极上的主要产物:
(a) 在 0.1 mol/L H_2SO_4 中,1mol/L $Fe_2(SO_4)_3$,惰性电极;(b) 1 mol/L LiCl,银电极;(c) 1 mol/L $FeSO_4$,惰性电极,pH=7.0;(d) 熔融 NaF。

解 (a) Fe($Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} \longrightarrow Fe$)和 O_2(水比 SO_4^{2-} 更易被氧化);(b) H_2 和 AgCl (H_2O 比 Li^+ 更容易还原;在 Cl^- 存在下银被氧化生成 AgCl);(c) H_2 和 Fe^{3+}[水(−0.414V)与 Fe^{2+}(−0.44V)相比不易被还原,甚至在 1atm H_2 存在下,也是如此];(d) Na 和 F_2。

23.76 为何 Co^{3+} 盐在水中不稳定?

解

$$e^- + Co^{3+} \longrightarrow Co^{2+} \qquad E^\ominus = 1.82V$$

该电动势大小足够氧化水。

23.77 如 H_2O_2 与 Fe^{2+} 混合,是 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+},还是 Fe^{2+} 被还原成 Fe,哪个反应更可能发生? 写出每种可能的反应,在相同条件下计算电池的标准电动势。

解

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E^\ominus = 1.77V$$
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^\ominus = -0.77V$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+} \longrightarrow 2H_2O + 2Fe^{3+} \qquad E^\ominus = 1.00V$$
$$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^\ominus = -0.69V$$
$$2e^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe \qquad E^\ominus = -0.44V$$
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + Fe \qquad E^\ominus = -1.13V$$

第一个反应是自发的,第二个不是。

23.78 相对于饱和甘汞电极测量某电极时,测得其相对还原电势为 0.140V。计算它相对于标准氢电极的电势。

解

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M \qquad E^\ominus = x$$
$$2Hg + 2Cl^-(\text{饱和 KCl}) \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^- \qquad E^\ominus = -0.244V \qquad E^\ominus(\text{电池}) = 0.140V$$
$$x - 0.244V = 0.140V \qquad x = 0.384V$$

23.79 某溶液含有 Na^+,Sn^{2+},NO_3^-,Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子,都为单位活度.在银正电极和铂负电极间电解。当电流通过电池时,电极上会发生什么变化?

解 首先 Sn^{2+} 被氧化成 Sn^{4+},因为它具有最高的氧化电位。然后银电极被氧化,其次是水(含有过电位)。在阴极 Sn^{2+} 被还原成 Sn。

23.80 指出 1.0mol/L Mn^{2+} 和 1.0 mol/L MnO_4^- 能否在酸溶液中反应生成 MnO_2。

解 MnO_4^- 被 Mn^{2+} 还原成 MnO_2,Mn^{2+} 被氧化生成 MnO_2,确定其在酸溶液中是否有正的 $E^\ominus$。

在酸性溶液中

$$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e \qquad E^\ominus = -1.23V$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E^\ominus = 1.70V$$

调节反应物和生成物的物质的量，不改变 $E^\ominus$ 的值，+0.47V。因为值为正，在酸溶液中 Mn^{2+} 仍会与 MnO_4^- 反应，因此 $Mn(MnO_4)_2$ 是不稳定的。

23.81 描述硫酸铝的水溶液在铝电极之间电解时的产物。

解 铝在阳极被氧化成铝离子。水比铝离子和硫酸根离子更容易还原，在阴极被还原成氢：

$$H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$$

23.82 4.00A 电流在 1.00L 浓度为 0.100mol/L Fe^{3+} 溶液中流通 1h 后，会生成多少摩尔金属铁？假设只有铁被还原。

解

$$(1.00h)\left(\frac{3600s}{h}\right)\left(\frac{4.00C}{s}\right)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\,500C}\right) = 0.149mol\ e^-$$

$$\left(\frac{0.100mol\ Fe^{3+}}{L}\right)(1.00L) = 0.100mol\ Fe^{3+}$$

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

0.100mol e^- 用来使所有的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，剩下的 0.049mol e^- 使 Fe^{2+} 还原成 Fe。

$$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe \qquad (0.049mol\ e^-)\left(\frac{1mol\ Fe}{2mol\ e^-}\right) = 0.025mol\ Fe$$

23.83 证明对于具有反应势 E_1 和 E_2 的两个半反应合并生成第三个半反应，其反应势 E_3 为

$$E_3 = (n_1E_1 + n_2E_2)/n_3$$

解

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$-E_3n_3\mathscr{F} = -E_1n_1\mathscr{F} - E_2n_2\mathscr{F} \qquad 除以 -n_3\mathscr{F} 得 \qquad E_3 = \frac{E_1n_1 + E_2n_2}{n_3}$$

23.84 下列实验中有可能发生什么反应：(a) 金属汞与 0.1mol/L $AgNO_3$ 溶液振荡；(b) 固体 AgCl 与 1.0mol/L $FeCl_2$ 溶液振荡；(c) 1.0 mol/L $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液加入到 1.0mol/L HBr 溶液中。

解

(a)

$$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+} \qquad E^\ominus = 0.92 \qquad nE^\ominus = 1.84$$

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg \qquad E^\ominus = 0.79 \qquad nE^\ominus = 1.58$$

$$2Hg^{2+} + 4e^- \longrightarrow 2Hg \qquad nE^\ominus = 3.42 \qquad E^\ominus = 3.42/4 = 0.86V$$

$$Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2e^- \qquad E^\ominus = -0.86$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad E^\ominus = 0.80$$

$$Hg + 2Ag^+ \longrightarrow Hg^{2+} + 2Ag \qquad E^\ominus = -0.06$$

Ag^+ 会把 Hg 氧化成 Hg_2^{2+} 而不是 Hg^{2+}。

(b)

$$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^- \qquad E^\ominus = 0.222V$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^\ominus = -0.771V$$

$$AgCl + Fe^{2+} \longrightarrow Ag + Fe^{3+} + Cl^- \qquad E^\ominus = -0.549V$$

没有反应发生，因为 $E^\ominus$ 值很负。

(c)

$$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^- \qquad E^\ominus = -1.09$$

$$CrO_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = 1.33$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Br^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Br_2 \qquad E^\ominus = 0.24$$

因标准电极电势为正，在酸溶液中重铬酸根离子会氧化溴离子。

23.85 计算反应 $Hg_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2Hg^{2+} + 4Cl^-$ 的标准电动势。

解 正如两个半反应可合并生成第三个半反应，三个半反应也可合并生成第四个半反应。

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^- \quad E^\ominus = 0.270 \quad nE^\ominus = 0.540$$
$$Hg_2^{2+} \longrightarrow 2Hg^{2+} + 2e^- \quad E^\ominus = -0.92 \quad nE^\ominus = -1.84$$
$$2Hg \longrightarrow Hg_2^{2+} + 2e^- \quad E^\ominus = -0.79 \quad nE^\ominus = -1.58$$

把这三个半反应相加得到

$$Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg^{2+} + 2Cl^- + 2e^- \quad nE^\ominus = -2.88$$

半电池电势为

$$(-2.88V)/2 = -1.44V$$

合并

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl \quad E^\ominus = 1.36V$$

得到

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2Hg^{2+} + 4Cl^- \quad E = -0.08V$$

23.86 由表 23.1 中的数据，计算标准还原电势

(a) $Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$ (b) $2Cu^+ + 2e^- \longrightarrow 2Cu$

解答 (a) 0.53V(见问题 23.72) (b) 0.53V(电位相同)

23.87 Fe^{2+}离子溶液在空气中稳定吗？为何该溶液能在有铁钉存在的条件下存储？

解答

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \quad E^\ominus = -0.77V$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E^\ominus = 1.229V$$
$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad E^\ominus = 0.44V$$

前两个半电池合并成一个可自发进行的电池(即使在 $H^+ < 1mol/L$ 的溶液中)。第一个半电池的逆反应与第三个半电池合并成一个高度自发的电池，Fe 将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}。

23.88 Tl^{3+}/Tl 电极的标准电位是多少？

解答

	$E^\ominus$/V	n	$nE^\ominus$/V · mol
$Tl^{3+} + 2e^- \longrightarrow Tl^+$	1.26	2	2.52
$Tl^+ + e \longrightarrow Tl$	−0.336	1	−0.336
$Tl^{3+} + 3e \longrightarrow Tl$		3	2.18

$$(2.18V \cdot mol)/(3mol) = 0.73V$$

23.4 Nernst 方程

23.89 在 Zn 离子浓度为 0.0100 mol/L 的溶液中，金属 Zn 的电极电位是多少？

解答 $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn \quad E^\ominus = -0.763V \quad E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{n}\right)\left(\log \frac{a(Zn)}{[Zn^{2+}]}\right)$

纯金属 Zn 的活度 $a(Zn)$为 1.00。Zn^{2+}的浓度为 0.0100mol/L。

$$E = (-0.763) - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log \frac{1.00}{0.0100}\right) = (-0.763) - \left(\frac{0.0592}{2}\right) \cdot [\log(100)]$$
$$= -0.763 - 0.0592 = -0.822V$$

23.90 计算电池电动势

$Pt | H_2(0.50atm) | H^+(0.10 mol/L) \| MnO_4^-(0.10mol/L), Mn^{2+}(1.0 mol/L), H^+(0.10mol/L) | Pt$

解答 这些半反应合并如下：

$$5H_2 \longrightarrow 10H^+ + 10e^- \quad E^\ominus = 0.00V$$
$$16H^+ + 2MnO_4^- + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad E^\ominus = 1.51V$$
$$6H^+ + 2MnO_4^- + 5H_2 \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad E^\ominus(\text{电池}) = +1.51V$$

$$E(\text{电池}) = E^\ominus(\text{电池}) - \left(\frac{0.0592}{10}\right)\left(\log \frac{[Mn^{2+}]^2 a(H_2O)^8}{[H^+]^6[MnO_4^-]^2 P(H_2)^5}\right)$$

在稀释的水溶液中，水绝对过量，它的活度为 1.00。假设氢气的活度等于以 atm 表示时的压力，水中离子的活度与物质的量浓度相等：

$$E(\text{电池}) = +1.51 - \left(\frac{0.0592}{10}\right)\left(\log \frac{(1.0)^2(1.00)^8}{(0.10)^6(0.10)^2(0.50)^5}\right)$$

$$=+1.51-(5.92\times10^{-3})[\log(3.2\times10^{9})]$$
$$=+1.51-(5.92\times10^{-3})(+9.505)=+1.45V$$

23.91 写出 HNO_3 还原成 NO 的半反应式。在下列哪一组条件下半电池电势与标准还原电势相等?

(a) 1mol/L NO_3^-, 1mol/L H^+, 1atm NO (b) 1mol/L NO_3^-, 4mol/L H^+, 1atm NO
(c) 1mol/L NO_3^-, 1mol/L H^+, 1atm 空气 (d) 1mol/L NO_3^-, 4mol/L H^+, 1atm 空气。

解答
$$NO_3^-+4H^++3e^-\longrightarrow NO+2H_2O$$

a 组。根据定义,$E^\ominus$ 指的是反应物和生成物均为单位活度的反应(1mol/L 溶质,1 atm 气体)。

23.92 (a) 利用 Nernst 方程计算电池反应 $Pb+Sn^{2+}\longrightarrow Pb^{2+}+Sn$ 在 $E=0$ 时阳离子的比例;(b) 说出 $E=0$ 和 $E^\ominus=0$ 的区别,给出一个 $E^\ominus=0$ 的反应的实例。

解答 (a)
$$Pb\longrightarrow Pb^{2+}+2e^- \qquad E^\ominus=0.13V$$
$$Sn^{2+}+2e^-\longrightarrow Sn \qquad E^\ominus=-0.14V$$
$$Sn^{2+}+Pb\longrightarrow Pb^{2+}+Sn \qquad E^\ominus=-0.01V$$

Sn 和 Pb 都是单位活度,因为它们都是纯金属。

$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}\right)=-0.01-(0.0296)\left(\log\frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}\right)=0$$
$$\log\frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}=\frac{0.01}{-0.0296}=-0.3 \qquad \frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}=0.5$$

(b) $E=0$ 表明某电池中的浓度比使 $E^\ominus$ 降低为 0。$E^\ominus=0$ 代表一个浓差电池。

23.93 计算如下每个半电池的还原电势,已知每种金属都浸在 1.00×10^{-6}mol/L 的阳离子溶液中。把这些半电池按还原电势降低的顺序排列,并与表 23.1 中这些电池的对应位置相对比。

(a) Cu^{2+}/Cu (b) Cd^{2+}/Cd (c) Cr^{3+}/Cr (d) H^+/H_2(1atm) (e) Pb^{2+}/Pb
(f) Al^{3+}/Al

解答
$$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$$
$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}\right)=0.34-(0.0296)\left(\log\frac{1}{10^{-6}}\right)=0.34-(0.0296)(6)=0.16V$$
$$Cr^{3+}+3e^-\longrightarrow Cr$$
$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{3}\right)\left(\log\frac{1}{[Cr^{3+}]}\right)=(-0.74)-(0.0197)\left(\log\frac{1}{10^{-6}}\right)=(-0.74)-(0.0197)(6)$$
$$=-0.86V$$

对其他半电池进行类似的运算,得

	E	$E^\ominus$
(a) Cu	0.16	0.34
(e) Pb	−0.31	−0.13
(d) H	−0.355	0.000
(b) Cd	−0.58	−0.40
(c) Cr	−0.86	−0.74
(f) Al	−1.78	1.66

只有 H_2/H^+ 半电池的相对位置在简略的表 23.1 中有变化。

23.94 计算一个浸在 2.0mol/L Fe^{3+} 和 0.020mol/L Fe^{2+} 溶液中的铂电极的半电池的还原电动势。

解答
$$Fe^{3+}+e^-\longrightarrow Fe^{2+}$$
$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{1}\right)\left(\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$
$$=0.771-(0.0592)\left(\log\frac{2.0}{0.020}\right)=0.771-(0.0592)(\log 100)=0.653V$$

23.95 确定下列电池的电动势。

Pt| Mn^{2+} (0.100mol/L), MnO_4^- (1.00mol/L), H^+ (0.500mol/L) ‖ Cu^{2+} (0.100

mol/L)|Cu

解答 $Pt|Mn^{2+}(0.100mol/L),MnO_4^-(1.00mol/L),H^+(0.500mol/L)\parallel Cu^{2+}(0.100mol/L)|Cu$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\ominus = 1.51V$$
$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^\ominus = -0.34V$$
$$2MnO_4^- + 5Cu + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cu^{2+} + 8H_2O \qquad E^\ominus = 1.17V$$
$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{10}\right)\left(\log\frac{(0.100)^2(0.100)^5}{(1.00)^2(0.500)^{16}}\right) = 1.17 + 0.01 = 1.18V$$

23.96 针对下面每一个电池反应，写出其半反应，并且计算电池的 E 和 $E^\ominus$。

(a) $Hg_2Cl_2(s) \rightarrow 2Hg(l) + Cl_2(0.80atm)$

(b) $6Fe^{2+}(1.0mol/L) + Cr_2O_7^{2-}(0.50mol/L) + 14H^+(3.0mol/L) \longrightarrow 2Cr^{3+}(0.71mol/L) + 6Fe^{3+}(2.0mol/L) + 7H_2O(l)$

解答

(a)
$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^- \qquad E^\ominus = 0.270V$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad E^\ominus = -1.36V$$
$$Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2Hg(l) + Cl_2(0.80atm) \qquad E^\ominus = -1.09V$$
$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{2}\right)[\log P(Cl_2)] = (-1.09) - \left(\frac{0.0592}{2}\right)(\log 0.80) = -1.09V$$

(b)
$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^- \qquad E^\ominus = -0.77$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = 1.33$$
$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = +0.56$$
$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{6}\right)\left(\log\frac{[Fe^{3+}]^6[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^6[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}\right)$$
$$= 0.56 - (0.00987)\left(\log\frac{(2.0)^6(0.71)^2}{(0.50)(3.0)^{14}}\right) = 0.61V$$

23.97 计算一个电池的电动势，其中银阳极浸在 0.10mol/L 硝酸银溶液中，铂阴极浸在含有 1.5mol/L $Cr_2O_7^{2-}$，0.75mol/L Cr^{3+} 和 0.25mol/L H^+ 的溶液中。

解答
$$6Ag \longrightarrow 6Ag^+ + 6e^- \qquad E^\ominus = -0.80V$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = 1.33V$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Ag \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Ag^+ \qquad E^\ominus = +0.53V$$
$$E = 0.53 - \left(\frac{0.0592}{6}\right)\left(\log\frac{(0.10)^6(0.75)^2}{(1.5)(0.25)^{14}}\right)$$
$$= 0.53 - \left(\frac{0.0592}{6}\right)[6(\log 0.10) + 2(\log 0.75) - (\log 1.5) - 14(\log 0.25)] = 0.51V$$

23.98 有一个含 1.00mol/L Sn^{2+} 离子的半电池，当它与标准的氢气/氢离子半电池适当连接时电动势为 0，计算该半电池中的 Sn^{4+} 浓度。在这种情况下，Sn^{2+} 是否倾向子被氧化或者 Sn^{4+} 倾向于被还原？

解答
$$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+} \qquad E^\ominus = 0.13V$$
$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^\ominus = 0.00V$$
$$Sn^{4+} + H_2 \longrightarrow Sn^{2+} + 2H^+ \qquad E^\ominus = 0.13V$$
$$E = 0 = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[H^+]^2[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]P(H_2)}\right) = 0.13 - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{[Sn^{4+}]}\right)$$
$$\log\frac{1}{[Sn^{4+}]} = \frac{2(0.13)}{0.0592} = 4.4 \qquad \log[Sn^{4+}] = -4.4 \qquad [Sn^{4+}] = 4\times10^{-5}M$$

既然 $E=0$，两者都没有倾向。

23.99 对于浓差电池 $Zn|Zn^{2+}(1.0mol/L)\parallel Zn^{2+}(0.15mol/L)|Zn$，写出每一个半反应的方程式，并且计算 E。当电池放电时，两种溶液浓度差变大还是变小？

解答
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}(1.0mol/L) + 2e^- \qquad E^\ominus = 0.763V$$
$$Zn^{2+}(0.15mol/L) + 2e^- \longrightarrow Zn \qquad E^\ominus = -0.763V$$

$$Zn^{2+}(0.15M) \longrightarrow Zn^{2+}(1.0mol/L) \qquad E^{\ominus}=0.000V$$

$$E=0.000-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{0.15}\right)=-(0.0296)(0.824)=-0.0244V$$

因为电池放电(反应向左进行),1.0mol/L 锌离子被消耗,0.15mol/L 锌离子产生,所以这两个溶液的浓度互相接近(正如将这些溶液直接混合后的情况一样)。

23.100 计算与下面电池相应的电动势:

$$Pt|Co^{2+}(2.0mol/L),Co^{3+}(0.010mol/L)\|Cr^{3+}(0.50mol/L),$$
$$Cr_2O_7^{2-}(4.0mol/L),H^+(1.5mol/L)|Pt$$

解答

$$Co^{2+} \longrightarrow Co^{3+}+e^- \qquad E^{\ominus}=-1.82V$$

$$14H^+ +6e^- +Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O \qquad E^{\ominus}=+1.33V$$

$$6Co^{2+}+14H^+ +Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Co^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O \qquad E^{\ominus}=-0.49V$$

$$E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{n}\right)\left(\log\frac{[Co^{3+}]^6[Cr^{3+}]^2}{[Co^{2+}]^6[H^+]^{14}[Cr_2O_7^{2-}]}\right)$$

$$=(-0.49)-\left(\frac{0.0592}{6}\right)\left(\log\frac{(10^{-2})^6(0.50)^2}{(2.0)^6(4.0)(1.5)^{14}}\right)=-0.32V$$

23.101 确定电池的电动势:$Pt|Fe^{2+},Fe^{3+}\|Cr_2O_7^{2-},Cr^{3+},H^+|Pt$,其中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度分别为 0.50 和 0.75mol/L,$Cr_2O_7^{2-}$,Cr^{3+} 和 H^+ 的浓度分别为 2.0,4.0 和 1.0mol/L。

解答

$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+}+6e^- \qquad E^{\ominus}=-0.77V$$

$$14H^+ +6e^- +Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O \qquad E^{\ominus}=\ 1.33V$$

$$14H^+ +6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O \qquad E^{\ominus}=\ 0.56V$$

$$E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{6}\right)\left(\log\frac{(0.75)^6(4.0)^2}{(1.0)^{14}(0.50)^6(2.0)}\right)=0.56-0.02=0.54V$$

23.102 纯水在 1.00atm H_2 的压力下可逆还原电动势是−0.414V。如果还原反应被认为是 $2H^+ +2e^- \longrightarrow H_2$,计算纯水中氢离子的浓度。

解答

$$2H^+ +2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E^{\ominus}=0.000V$$

$$E=-0.414=(0.000)-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{[H^+]^2}\right)=(0.0592)(\log[H^+])$$

$$\log[H^+]=-\frac{0.414}{0.0592}=-6.99 \qquad [H^+]=1.02\times10^{-7}mol/L$$

23.103 某 Daniell 电池,1.00L 溶液中含有 1.00mol/L 铜(Ⅱ)离子和 1.00mol/L 锌(Ⅱ)离子,确定通过 0.100MC 电荷之后的电动势。

解答 0.100×10^6C 电荷通过产生锌离子,消耗铜(Ⅱ)离子。量如下:

$$(0.100\times10^6C)\left(\frac{1mol\ e^-}{96\ 500C}\right)\left(\frac{1mol\ M^{2+}}{2mol\ e^-}\right)=0.518mol\ M^{2+}$$

$$[Zn^{2+}]=1.52mol/L \quad 和 \quad [Cu^{2+}]=0.48mol/L$$

$$E=1.10-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1.52}{0.48}\right)=1.09V$$

23.104 在 25℃下,如果 H^+ 浓度从 1mol/L 下降到 10^{-4}mol/L,电对 MnO_4^-/Mn^{2+} 的氧化能力下降多少?

解答 半电池的还原反应 $MnO_4^- +8H^+ +5e \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$ $n=5$。假设只有 H^+ 浓度从 1mol/L 下降,则

$$E-E^{\ominus}=\left(-\frac{0.0592}{5}\right)\left(\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)$$

$$=(-0.0118)\left(\log\frac{1}{(1)(10^{-4})^8}\right)=(-0.0118)(32)=-0.38V$$

电对从标准状态下下降 0.38V(氧化能力下降)。

23.105 计算含有两个氢电极的电池电动势,其中负极与 10^{-8}mol H^+ 连接,正极与 0.025mol H^+ 连接。

解答 $E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{(10^{-8})^2}{(0.025)^2}\right)=0.000-(0.0592)[\log(4\times10^{-7})]=0.38V$

23.106 MnO_4^- 在低 pH 溶液中被还原为 Mn^{2+}，在中度到高 pH 时被还原为 MnO_2。解释为什么 0.100mol/L MnO_4^- 的电位滴定在 2.00mol/L H^+ 而不是在 0.800mol/L H^+ 的条件下进行。

解 滴定接近终点时，大部分的氢离子因反应 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ 而消耗了。然而当 pH 达到足够高时，MnO_2 沉淀将会发生，这会导致两种不同情况：第一，两种不同的还原反应都会发生，无法测定其中任何一种的反应程度。第二，在滴定终点沉淀的产生有可能出现固体吸留试剂。

23.107 一个惰性电极的溶液含有 0.10mol/L $KMnO_4$，0.20mol/L $MnCl_2$ 和 1.0mol/L HCl，它与另一个含有 0.10mol/L KCr_2O_7，0.20mol/L $CrCl_3$ 和 0.70mol/L HCl 的惰性电极连接，计算 E。(a) 计算每一个半电池 E 值，并将二者联合计算总电池 E；(b) 用每一个半电池 $E^\ominus$ 值，计算电池总 $E^\ominus$ 值，并用 Nernst 方程计算电池总 E[注意：如果计算准确，(a) 和(b) 得到相同的结果]。

解

(a) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\ominus = 1.51V$

$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{5}\right)\left(\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right) = 1.51 - \left(\frac{0.0592}{5}\right)\left(\log\frac{0.20}{0.10}\right) = 1.51V$$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = 1.33V$

$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{6}\right)\left(\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}\right) = 1.33 - \left(\frac{0.0592}{6}\right)\left(\log\frac{(0.20)^2}{(0.10)(0.70)^{14}}\right)$$

$= 1.31V$

$E(\text{电池}) = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 0.20V$

(b) 总反应如下，因为在每一溶液中的浓度不同，氢离子不能从两边消掉，浓度不同，由 Nernst 方程计算结果不同。

$$6MnO_4^- + 48H^+(1.00mol/L) + 10Cr^{3+} + 35H_2O \longrightarrow$$
$$6Mn^{2+} + 24H_2O + 5Cr_2O_7^{2-} + 70H^+(0.70mol/L)$$

$$E = 0.18 - \left(\frac{0.0592}{30}\right)\left(\log\frac{(0.20)^6(0.10)^5(0.70)^{70}}{(0.10)^6(0.20)^{10}}\right) = 0.19V$$

如果采用更多的有效数字会得到相同的结果。

23.108 相对于标准氢电极计算一个指示剂电极的电动势。这个指示剂电极开始含有 0.100mol/L MnO_4^- 和 0.800mol/L H^+，用 90% Fe^{2+} 处理之后将所有的 MnO_4^- 还原为 Mn^{2+}。

解

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\ominus = 1.51V$$
$$5Fe^{2+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + 5e$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$[MnO_4^-] = 0.010 \qquad [Fe^{3+}] = 0.450 \qquad [H^+] = 0.0800 \qquad [Mn^{2+}] = 0.0900$

$$E = 1.51 - \left(\frac{0.0592}{5}\right)\left(\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right) = 1.51 - \left(\frac{0.0592}{5}\right)\left(\log\frac{(0.0900)}{(0.0100)(0.0800)^8}\right)$$

$= 1.39V$

因为 Mn^{VII}/Mn^{II} 和 Fe^{III}/Fe^{II} 体系在相同的容器中，它们一定有相同的半电池电动势。

23.109 为了通过电沉积法完成对金属离子混合物的分析，直到第二个与第一个浓度之比约为 10^6 时，被沉积的第二个金属才开始电镀。为了分析的可行性，形成沉积离子的两个金属的标准电位之差的最小值是多少？

解 对于两个金属而言，E 是相等的，因为它们在相同的溶液中。

$$0 = E_1 - E_2 = E_1^\ominus - E_2^\ominus - \left(\frac{0.0592}{2}\right)(\log 10^6) \qquad E_1^\ominus - E_2^\ominus = \left(\frac{0.0592}{2}\right)(6.00) = 0.18V$$

23.110 电解含有 1mol/L $CuSO_4$，1mol/L $NiSO_4$ 和 2mol/L H_2SO_4 的溶液，在电动势为多少时，Cu 全部沉积 Cu^{2+} 浓度为 1.0×10^{-9} mol/L，镍还未沉积？

解 $Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu \quad E^\ominus=0.34V$

$$E=0.34-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}\right)=0.34-(0.0296)(9.00)=0.34-0.266=0.07V$$

在0.07V下电解仅剩1.0×10^{-9} mol/L Cu^{2+}，而不降低镍的浓度。[在0.07V下，镍(Ⅱ)离子的浓度理论上应该有6×10^{10}mol/L这么高。计算如下。]

$$Ni^{2+}+2e^- \longrightarrow Ni \quad E^\ominus=-0.25V$$

$$0.07=-0.25-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{[Ni^{2+}]}\right) \qquad 0.32=(0.0296)(\log[Ni^{2+}])$$

$$[Ni^{2+}]=6\times10^{10}\text{mol/L}$$

23.111 从表23.1中Hg_2Cl_2的半反应数据，计算在25℃下饱和KCl的浓度。

解 将饱和的甘汞半电池的$E^\ominus$视为标准的甘汞半电池的E。

$$Hg_2Cl_2+2e^- \longrightarrow 2Hg+2Cl^-(\text{饱和 KCl}) \quad E^\ominus=0.270V \quad E=0.244V$$

$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{2}\right)(\log[Cl^-]^2) \qquad 0.244=0.270-(0.0592)(\log[Cl^-]) \qquad [Cl^-]=2.8\text{mol/L}$$

23.112 电池 Pt|H_2(0.75atm)|HCl(0.25mol/L)‖Sn^{2+}(1.50mol/L),Sn^{4+}(0.60mol/L)|Pt
(a) 写出半电池反应；(b) 写出电池反应；(c) 计算电池电动势；(d) 计算能使电势为0的锡(Ⅱ)与锡(Ⅳ)浓度之比。

解 (a) $H_2 \longrightarrow 2H^+ +2e^- \quad E^\ominus=0.00V$

$Sn^{4+}+2e^- \longrightarrow Sn^{2+} \quad E^\ominus=0.13V$

(b) $H_2+Sn^{4+} \longrightarrow 2H^+ +Sn^{2+} \quad E^\ominus=0.13V$

(c) $$E=0.13-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{(1.50)(0.25)^2}{(0.60)(0.75)}\right)=0.15V$$

(d) $$E=0.00=0.13-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}+\log\frac{(0.25)^2}{(0.75)}\right)$$

$$\frac{2(0.13)}{0.0592}=\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}+0.032 \qquad \log\frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}=4.36 \qquad \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}=2.3\times10^4$$

23.113 两个元素X和Y，在各种氧化状态下的标准还原电势如下：

$X^{4+}+e^- \longrightarrow X^{3+}$	$E^\ominus=+0.60V$	$Y^{3+}+e^- \longrightarrow Y^{2+}$	$E^\ominus=+0.60V$
$X^{3+}+e^- \longrightarrow X^{2+}$	$E^\ominus=-0.1V$	$Y^{2+}+e^- \longrightarrow Y^{+}$	$E^\ominus=+0.1V$
$X^{2+}+2e^- \longrightarrow X$	$E^\ominus=-1.0V$	$Y^{+}+e^- \longrightarrow Y$	$E^\ominus=+1.0V$

预测下面每一个实验的结果：(a) X^{2+}被加到1mol/L H^+溶液中；(b) Y^+被加到水中；(c) 在含有1mol/L H^+的1mol/L Y^{2+}溶液用O_2处理；(d) Y被加到过量的1mol/L X^{3+}；(e) 25mL 0.14mol/L X^{4+}的溶液加到75mL 0.14mol/L Y^{2+}的溶液中。

解 在这里，必须考虑到每一种物质和存在的其他物质的反应，包括其本身的反应。

(a) $X^{2+}+H^+ \longrightarrow X^{3+}+\frac{1}{2}H_2, E^\ominus=+0.1V$

(b) $2Y^+ \longrightarrow Y^{2+}+Y, E^\ominus=+0.9V$

(c) $4Y^{2+}+O_2+4H^+ \longrightarrow 2H_2O+4Y^{2+}, E^\ominus=+0.6V$

(d) 不发生反应

(e) 反应$X^{4+}+Y^{2+} \longrightarrow X^{3+}+Y^{3+}$的$E^\ominus=0$，反应进行至产物和反应物浓度之比使得$E=0$，当所有的反应物消耗完了，反应将停止。

23.114 在某Daniell电池中，开始1.00L溶液中分别含有1.00mol/L Cu(Ⅱ)离子和1.00 mol/L Zn(Ⅱ)离子，运行一段时间后电动势降到1.00V，计算该电池传递的库仑量。

解 $$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right) \qquad 1.00=1.10-(0.0296)\left(\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right)$$

$$\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}=3.38 \quad \text{因此} \quad \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}=2390$$

因为锌离子浓度加上铜离子浓度的总量是2.00mol/L，$[Zn^{2+}]=2.00$和$[Cu^{2+}]=0.00084$。也就

是说所有的铜都基本上被消耗完了，所以 2.00mol 的电子或者 193000C 电荷被传递。

23.5 实际应用

23.115 铅蓄电池的优点是什么？如果有缺点，那又是什么？

解 优点包括容易充电，相对较便宜，携带方便，相对稳定的电动势和能救急的优点。缺点是使用浓硫酸(危险)，易脆，铅越来越少。

23.116 解释为什么把镁块捆绑在海船的铁壳外面？

解 通过阴极保护作用，镁传递大量的电子给铁，阻止铁的氧化作用。

23.117 钢表面镀铬的目的是什么？镀镍呢？

解 镀铬通过阴极作用起到保护的效果(参见 23.116 题)；镍这种非活泼性金属覆盖在整个表面起到保护作用(只要没有痕迹和不完整出现)。

23.118 解释为什么房主避免将铝质水喷头缚在镀铝钢质水槽上？

解 铝可以通过阴极保护作用起到保护钢的效果，但它本身比较容易氧化。

23.119 精确解释为什么在铅蓄电池中不采用多孔板和盐桥？

解 在一个电池中半电池必须分开，除非氧化剂或还原剂不能从一个半电池迁移到另一个半电池。在铅蓄电池中，氧化剂 PbO_2 和还原剂 Pb 以及它们的氧化产物和还原产物 $PbSO_4$ 都是固体。正因为这种情况，半电池不必分开放置，可以放在相同的容器中，无需多孔板和盐桥。

23.120 解释为什么铅蓄电池：(a) 有相对稳定的电动势；(b) 通过电解液密度可以知道电荷状态；(c) 无须盐桥；(d) 可以充电。

解 (a) 试剂为固体或高浓度溶质；(b) 放电伴随着(浓)H_2SO_4 转变成(不很浓)H_2O；(c) 氧化剂和还原剂在放电和再充过程中都是固体，因此所有反应物都可放在一个容器内；(d) 无论反应怎样进行，每一种氧化剂和还原剂的固体本质，阻碍了直接接触。

23.121 $Ni(OH)_2$ 和 NiO_2 在 NaOH 溶液中是不溶的，利用它们设计一实用的充电电池。写出在放电和充电过程中每个电极反应的化学方程式。该电池的荷电状态可以很容易地确定吗？

解 $NiO_2+2H_2O+2e \longrightarrow Ni(OH)_2+2OH^-$ $\quad Ni+2OH^- \longrightarrow Ni(OH)_2+2e$

$$NiO_2+Ni+2H_2O \longrightarrow 2Ni(OH)_2$$

Ni 和 NiO_2 薄片(插在惰性电极中)可以浸在 NaOH 溶液中。放电会使 $Ni(OH)_2$ 沉积在每个电极上，再充时原始电极材料会重新形成。像铅蓄电池一样，氧化剂、还原剂、氧化和还原产物都是固体。和铅蓄电池不同的是，电解液浓度只受体积因素影响。荷电状态不能很精确地用 OH^- 的浓度来衡量。

23.122 某铅蓄电池消耗了 0.100 mol 铅，计算可产生的能量。假设 H_2SO_4 浓度恒定为 10.0mol/L。

解

$$PbO_2+4H^++SO_4^{2-}+2e^- \longrightarrow PbSO_4+2H_2O \qquad E^\ominus=1.70$$

$$Pb+SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4+2e^- \qquad E^\ominus=0.31$$

$$PbO_2+Pb+4H^++2SO_4^{2-} \longrightarrow 2PbSO_4+2H_2O \qquad E^\ominus=2.01$$

$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{[H^+]^4[SO_4^{2-}]^2}\right)=2.01-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{(20)^4(10)^2}\right)=2.22V$$

$$(0.100\text{mol Pb})\left(\frac{2\text{mol } e^-}{\text{mol Pb}}\right)\left(\frac{96\,500C}{\text{mol } e^-}\right)=19\,300C$$

$$\text{能量}=qE=(19\,300C)(2.22V)=42.8kJ$$

23.6 电化学平衡与热力学

23.123 (a) Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 为当量克分子浓度[1]，$[Ag^+]$为多少时，由 Ag^+/Ag 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电极制成的原电池反应 $Fe^{2+}+Ag^+ \rightleftharpoons Fe^{3+}+Ag$ 电势为 0? (b) 求 25℃时该反应的平衡常数。

解 (a) 从给出的反应

$$E^\ominus=E^\ominus(Ag^+/Ag)-E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.799-0.771=0.028V$$

由能斯特方程

$$E=E^\ominus-(0.0592)\left(\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^+]}\right)$$

$$0=0.028-(0.0592)\left(\log\frac{1}{[Ag^+]}\right)=0.028+(0.0592)(\log[Ag^+])$$

$$\log[Ag^+]=-\frac{0.028}{0.0592}=-0.47 \qquad [Ag^+]=0.34$$

(b) 要计算平衡常数，必须把 $\Delta G^\ominus$ 与 K 联系起来。

$$\Delta G^\ominus=-n\mathscr{F}E^\ominus$$

$$\log K=-\frac{\Delta G^\ominus}{2.303RT}=\frac{n\mathscr{F}E^\ominus}{2.303RT}=\frac{nE^\ominus}{0.0592} \qquad \log K=\frac{0.028}{0.0592}=0.47 \qquad K=\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^+]}=3.0$$

注意$[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]$

$$[Ag^+]=\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]\times 3.0}=\frac{1}{3.0}=0.33$$

当两个电对相互平衡时，原电池电势为零，则两种溶液必须等量。

23.124 过量的水银加到含有 1.00×10^{-3} mol/L Fe^{3+} 的酸性溶液中，在 25℃下达平衡时还剩4.6% Fe^{3+}，假设只发生如下反应：$2Hg+2Fe^{3+} \longrightarrow Hg_2^{2+}+2Fe^{2+}$，计算 $E^\ominus(Hg_2^{2+}/Hg)$。

解 首先计算反应平衡常数，在平衡时

$$[Fe^{3+}]=(0.046)(1.00\times10^{-3})=4.6\times10^{-5} \qquad [Fe^{2+}]=(1-0.046)(1.00\times10^{-3})=9.5\times10^{-4}$$

$$[Hg_2^{2+}]=\frac{1}{2}[Fe^{2+}]=4.8\times10^{-4}$$

液态汞过量且在标准状态下

$$K=\frac{[Hg_2^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}=\frac{(4.8\times10^{-4})(9.5\times10^{-4})^2}{(4.6\times10^{-5})^2}=0.205$$

这个反应的标准电池电动势从问题 23.123(b)的关系可计算：

$$E^\ominus=\left(\frac{0.0592}{n}\right)(\log K)=\frac{(0.0592)(-0.69)}{2}=-0.020V$$

对于所给反应

$$E^\ominus=E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})-E^\ominus(Hg_2^{2+}/Hg)$$

或 $$E^\ominus(Hg_2^{2+}/Hg)=E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})-E^\ominus=0.771-(-0.020)=0.791V$$

23.125 在一个电化学电池中，在反应的平衡状态下，电池电势是多少？在平衡状态下 Nernst 方程中的浓度之比是多少？

解 平衡状态下 $E=0$，在平衡状态下浓度之比等于 K。

23.126 估算铜/硫化铜(Ⅱ)电极的标准还原电动势。对于 CuS，$K_{sp}=8.5\times10^{-36}$。

解 设计一个半反应电池 $CuS+2e^- \rightleftharpoons Cu+S^{2-}$

1) 属非法定用法，已禁用。为维持原著风格，中文译本保留该用法。——译者注

$$Cu|Cu^{2+}\|S^{2-}|CuS|Cu$$

$$CuS+2e^- \rightleftharpoons Cu+S^{2-} \qquad E^\ominus(Cu/CuS)=?$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+}+2e^- \qquad E^\ominus(Cu/Cu^{2+})=-0.34V$$

电池： $$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+}+S^{2-} \qquad E^\ominus(电池)=\left(\frac{0.0592}{2}\right)(\log K)$$

$$E^\ominus(电池)=E^\ominus(Cu/Cu^{2+})+E^\ominus(Cu/CuS)=\left(\frac{0.0592}{2}\right)[\log(8.5\times10^{-36})]=-1.04V$$

$$E^\ominus(Cu/CuS)=(-1.04V)-(-0.34V)=-0.70V$$

23.127 在 298K，1.00mol/L Zn^{2+}存在下，1.0mol Zn 被 1.00M Cu^{2+}氧化时的 Daniell 电池的 $\Delta S^\ominus$，假设反应物和产物的体积很大，没有浓度的变化。

解答 $$\Delta G^\ominus=-E^\ominus n\mathscr{F}=-(1.10)(2)(96\,500)=-212kJ$$

$$Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Cu+Zn^{2+}$$

$$\Delta H^\ominus=(-36.34kcal/mol)-(15.39kcal/mol)=-51.73kcal=-216kJ$$

$$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus$$

$$\Delta S^\ominus=(\Delta H^\ominus-\Delta G^\ominus)/T$$

$$=[-216kJ-(-212kJ)]/298K=-4000J/298K=-13J/K$$

23.128 在一个 Daniell 电池中，Zn^{2+}的浓度是 1.00mol/L，Cu^{2+}的初始浓度是 1.00mol/L，估算当加入到阴极的足量氨浓度变为 2.00mol/L 时的电池电动势，该半电池继续起到阴极作用吗？

解答 首先计算铜(Ⅱ)离子的浓度：

$$K_f=\frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}=1\times10^{12}=\frac{1.00}{x(2.00)^4} \qquad x=6\times10^{-14}$$

$$Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Cu+Zn^{2+}$$

$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right)=1.10-\left(\frac{0.0592}{2}\right)[\log(1.6\times10^{13})]=0.71V$$

因为电动势是正的，铜电极仍然是阴极。

23.129 根据表 23.1 和 22.1 数据，估算钴/硫化钴(Ⅱ)电极的标准电极电动势。

解答 $$CoS \rightleftharpoons Co^{2+}+S^{2-} \qquad K_{sp}=[Co^{2+}][S^{2-}]=3\times10^{-26}$$

$$Co^{2+}+2e^-\longrightarrow Co \qquad E^\ominus=-0.28$$

$$CoS+2e^-\longrightarrow Co+S^{2-} \qquad E^\ominus=x$$

第二个式子减去第一个式子，得

$$CoS\longrightarrow Co^{2+}+S^{2-} \qquad E^\ominus=x+0.28$$

$$E^\ominus=\frac{(2.30RT)(\log K)}{n\mathscr{F}}=\left(\frac{0.0592}{2}\right)[\log(3\times10^{-26})]=x+0.28$$

$$x=\left(\frac{0.0592}{2}\right)(-25.5)-0.28=-1.03V$$

23.130 根据表 23.1 数据，计算如下半反应的标准还原电动势。

$$2OCl^-+2H_2O+2e^-\longrightarrow Cl_2(g)+4OH^-$$

解答 表中合适的半反应一定含有 OCl^- 和还原产物 Cl_2，因此电对 OCl^-/Cl^- 和 Cl_2/Cl^- 被选。将第一个式子乘以 2，第二个式子反过来写得到如下结果：

	$E^\ominus$/V	n	$nE^\ominus$/V
$2OCl^-+2H_2O+4e^-\longrightarrow 2Cl^-+4OH^-$	0.94	4	3.76
$2Cl^-\longrightarrow Cl_2(g)+2e^-$	−1.36	2	−2.72

合并的化学方程式和 $nE^\ominus$ 结果如下

$2OCl^-+2H_2O+2e^-\longrightarrow Cl_2(g)+4OH^-$		2	1.04

$$E^\ominus=\frac{nE^\ominus}{n}=\frac{1.04}{2}=0.52V$$

23.131 计算反应 $2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(l)$ 的 $G^{\ominus}_{298}$ 和 $S^{\ominus}_{298}$。

解答 在实验室条件下这个反应不能反方向进行，但是一个原电池能根据它的电池反应而建立起来，适当的合并两个半反应，表示如下：

$$\begin{array}{ll} O_2+4H^++4e^-\longrightarrow 2H_2O & E^{\ominus}=1.23V \\ 2H_2\longrightarrow 4H^++4e^- & E^{\ominus}=0.00V \\ \hline O_2+2H_2\longrightarrow 2H_2O & E^{\ominus}(\text{电池})=1.23V \end{array}$$

$$\Delta G^{\ominus}_{298}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}=-(4\text{mol } e^-)(96\,500\text{C/mol } e^-)(1.23\text{V})=-475\,000\text{J}=-114\text{kcal}$$

从表 18.2 查得氢和氧形成水的 $\Delta H^{\ominus}_f=-68.32$kcal/mol，因此上述反应的 $\Delta S^{\ominus}$ 计算如下：

$$\Delta S^{\ominus}_{298}=\frac{\Delta H^{\ominus}-\Delta G^{\ominus}}{T}=\frac{2(-68.32)-(-114)}{298\text{K}}=-0.076\text{kcal/K}=-76\text{cal/K}$$

23.132 计算反应 $Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Cu+Zn^{2+}$ 的标准自由能变化值。

解答 $E^{\ominus}$(电池)计算如下：

$$\begin{array}{ll} Zn\longrightarrow Zn^{2+}+2e^- & E^{\ominus}=0.76V \\ Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu & E^{\ominus}=0.34V \\ \hline Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Zn^{2+}+Cu & E^{\ominus}(\text{电池})=1.10V \end{array}$$

因为 2mol 电子会使 1mol 的化学反应发生，

$$\Delta G^{\ominus}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}(\text{电池})=-(2\text{mol } e^-)\left(\frac{96\,500\text{C}}{\text{mol } e^-}\right)(1.10\text{V})=-212\,000\text{J}=-212\text{kJ}$$

23.133 给出下列半反应和相应的还原电动势：

$$I_2+2e^-\longrightarrow 2I^- \quad E^{\ominus}=0.54V \qquad Br_2+2e^-\longrightarrow 2Br^- \quad E^{\ominus}=1.09V$$

(a) 如果 I_2 和 Br_2 分别加到含 I^- 和 Br^- 溶液中，写出在单位浓度下总反应方程式；(b) 写出电池的线形符号式，用 Pt 作为每个电极的惰性金属；(c) 估算总电池反应的 $\Delta G^{\ominus}$(用 J 表示)；(d) Br^- 浓度的增加怎样影响着 E(电池)？

解答 (a) $Br_2+2I^-\longrightarrow 2Br^-+I_2$

(b) $Pt|I_2,I^-\|Br^-,Br_2|Pt$

(c) $E^{\ominus}=1.09-0.54=0.55V$

$\Delta G^{\ominus}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}=-(2\text{mol})(96\,500\text{C/mol})(0.55\text{V})=106\text{kJ}$

(d) E(电池)将降低。

23.134 下面的方程式如果看作是一个电池反应，那么这两个反应的 $E^{\ominus}$ 和 K 有怎样的关系？

$$A+B\overset{1}{\rightleftharpoons}C+D \qquad 2A+2B\overset{2}{\rightleftharpoons}2C+2D$$

解答 $E^{\ominus}$ 值相等，而 K 的关系如下式：

$$K_2=\frac{[C]^2[D]^2}{[A]^2[B]^2}=(K_1)^2$$

23.135 已知下面标准还原电势。

$$Sn^{4+}+2e^-\longrightarrow Sn^{2+} \quad E^{\ominus}=0.13V \qquad Ag^++e^-\longrightarrow Ag \quad E^{\ominus}=0.80V$$

(a) 计算电池 $Pt|Sn^{2+}(1.0\text{mol/L}),Sn^{4+}(1.0\text{mol/L})\|Ag^+(1.0\text{mol/L})|Ag$ 电动势；(b) 写出半电池反应和电池总反应；(c) 计算反应的 $\Delta G^{\ominus}$；(d) 增加银离子的浓度怎样影响电池的电动势？

解答 (a) $E^{\ominus}=-0.13+0.80=0.67V$

(b) $Sn^{2+}\longrightarrow Sn^{4+}+2e^-$ $\quad e^-+Ag^+\longrightarrow Ag$ $\quad Sn^{2+}+2Ag^+\longrightarrow Sn^{4+}+2Ag$

(c) $\Delta G^{\ominus}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}=-(2)(96\,500\text{C})(0.67\text{V})=-1.3\times10^5\text{J}$

(d) 电势将增加

23.136 反应 $2M+6H^+\longrightarrow 2M^{3+}+3H_2$ 的 $\Delta H^{\ominus}_{298}=-3.00$kcal，已知 M 的熵是 6.5cal/K，$M^{3+}$ 的熵是 -22.2cal/K，H_2 的熵是 31.2cal/K，H^+ 的熵是 -10.0cal/K，H^+ 的 $\Delta G^{\ominus}_f$ 是 0.00，计算 (a) M^{3+} 的标准生成自由能；(b) 半反应 $M^{3+}+3e^-\longrightarrow M$ 的 $E^{\ominus}$。

解

(a) $\Delta S^\ominus=2(-22.2\text{cal/K})+3(31.2\text{cal/K})-2(6.5\text{cal/K})-6(-10.0\text{cal/K})=96.2\text{cal/K}$

$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus=-3000\text{cal}-(298\text{K})(96.2\text{cal/K})=-31.7\text{kcal}$

$\Delta G^\ominus=2\Delta G_f^\ominus(M^{3+})-6\Delta G_f^\ominus(H^+)=2\Delta G_f^\ominus(M^{3+})$

$\Delta G_f^\ominus(M^{3+})=(-31.7\text{kcal})/(2\text{mol})=-15.8\text{kcal/mol}$

(b) $E^\ominus=-\dfrac{\Delta G^\ominus}{n\mathscr{F}}=-\dfrac{-31.7\text{kcal}}{(6\text{mol})(96\,500\text{C/mol})}=\left(\dfrac{5.48\times10^{-5}\text{kcal}}{\text{C}}\right)\left(\dfrac{10^3\text{cal}}{\text{kcal}}\right)\left(\dfrac{4.184\text{J}}{\text{cal}}\right)=0.229\text{V}$

23.137 根据表 23.1 数据，计算反应 $Cu^++I^-\longrightarrow CuI$ 的标准生成自由能。

解

$$CuI+e^-\longrightarrow Cu+I^-\qquad E^\ominus=-0.17\text{V}$$

$$Cu^++e^-\longrightarrow Cu\qquad E^\ominus=+0.53\text{V}$$

第一个式子减去第二个式子：

$$CuI\longrightarrow Cu^++I^-\qquad \Delta G_1^\ominus=-E_1^\ominus n\mathscr{F}\qquad \Delta G_2^\ominus=-E_2^\ominus n\mathscr{F}$$

$$\Delta G^\ominus=\Delta G_1^\ominus-\Delta G_2^\ominus=n\mathscr{F}(-E_1^\ominus+E_2^\ominus)=(1\text{mol }e^-)(96\,500\text{C/mol }e^-)(0.70\text{V})=68\text{kJ}$$

23.138 如果有 1mol 铜原子和 2mol 碘原子，根据表 23.1 数据，下面哪一个体系的自由能最低。

(a) $Cu+I_2$ (b) $CuI+\frac{1}{2}I_2$ (c) CuI_2

解 根据表 23.1 数据，在水溶液中至少可以得出 CuI_2 是不稳定的。

$$Cu^{2+}+I^-+e^-\longrightarrow CuI\qquad E^\ominus=0.85\text{V}$$

$$I^-\longrightarrow\frac{1}{2}I_2+e^-\qquad E^\ominus=-0.54\text{V}$$

$$Cu^{2+}+2I^-\longrightarrow\frac{1}{2}I_2+CuI\qquad E^\ominus=0.31\text{V}$$

也可以得出 I^- 不能自动将 CuI 还原为 Cu。

$$CuI+e^-\longrightarrow Cu+I^-\qquad E^\ominus=-0.17\text{V}$$

$$I^-\longrightarrow\frac{1}{2}I_2+e^-\qquad E^\ominus=-0.54\text{V}$$

$$CuI\longrightarrow Cu+\frac{1}{2}I_2\qquad E^\ominus=-0.71\text{V}$$

这样 $CuI+\frac{1}{2}I_2$ 是稳定体系，即自由能最低。

23.139 由 Cu/Cu(Ⅱ)离子和 Ag/Ag 离子两个半电池组成的电池中，离子的浓度保持 1.00mol/L不变，计算生成每摩尔 Cu(Ⅱ)的自由能变化。

解

$$Ag^++e^-\longrightarrow Ag\qquad E^\ominus=0.80\text{V}$$

$$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu\qquad E^\ominus=0.34\text{V}$$

$$Cu+2Ag^+\longrightarrow 2Ag+Cu^{2+}\qquad E^\ominus=0.46\text{V}$$

$$\Delta G^\ominus=-E^\ominus n\mathscr{F}=-(0.46\text{V})(2\text{mol }e^-)\left(\frac{96\,500\text{C}}{\text{mol }e^-}\right)=-88\,800\text{J}=-89\text{kJ}$$

23.140 当两个半反应加到一起，整个自由能的变化正好等于两个半反应自由能之和，这表明当两个半反应加到一起形成整个电池反应时，电动势具有可加性。但是，把两个半反应加到一起形成第三个半反应，电动势并不具有可加性，试解释。

解 当两个半反应加到一起形成总反应，每个半反应的摩尔电子数和总反应的摩尔电子数相等。

$$n_1=n_2=n_3=n\qquad E_3=\frac{n_1E_1+n_2E_2}{n_3}=\frac{nE_1+nE_2}{n}=E_1+E_2$$

然而，把两个半反应加到一起形成第三个半反应，三个半反应的摩尔电子数不可能相等。

23.141 用自由能变化而不用电势写出能斯特方程。

解 $E=E^\ominus-\left(\dfrac{RT}{n\mathscr{F}}\right)(\ln Q)$ ln 代表“自然对数”，Q 代表浓度比。

$$E=\frac{-\Delta G}{n\mathscr{F}}\qquad \frac{-\Delta G}{n\mathscr{F}}=\frac{-\Delta G^\ominus}{n\mathscr{F}}-\left(\frac{RT}{n\mathscr{F}}\right)(\ln Q)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + (RT)(\ln Q) = \Delta G^{\ominus} + (2.303RT)(\log Q)$$

[将 Nernst 方程的推导过程反推]

23.142 在 Daniell 电池中，所有物质的浓度保持在 1.00mol/L。假设通过一个稳定的电流，Cu(Ⅱ)离子和 Zn 的还原反应产生多少 kW·h 的电能？

解

$$E^{\ominus} = E = 1.10\text{V}$$

$$-\Delta G = En\mathscr{F} = (1.10\text{V})(2\text{mol } e^-)(96\,500\text{C/mol } e^-)$$

$$= 212\,300\text{J} = (212\,300\text{W}\cdot\text{s})\left(\frac{1\text{kW}}{10^3\text{W}}\right)\left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}}\right) = 0.0590\text{kW}\cdot\text{h}$$

23.143 (a) 在 25℃下，由 Zn^{2+}/Zn 和 Cu^{2+}/Cu 电对组成的电池中，Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度分别保持为 0.10mol/L 和 1.0×10^{-9}mol/L，则电池的电动势是多少？(b) 在上述浓度和温度下，1.0mol 的 Cu^{2+} 被 Zn 还原时，ΔG 是多少，反应的 $\Delta G^{\ominus}$ 是多少？

解 (a) 电池反应为

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu, \qquad n=2$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{(0.0592)(\log Q)}{n}$$

标准电动势 $E^{\ominus}$ 等于两个电极标准电动势之差 $0.34-(-0.76)=1.10$V。浓度函数 Q 不包括固体金属参数，因为金属处在标准状态下。

$$E = 1.10 - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right) = 1.10 - (0.0296)\left(\log\frac{1.0\times10^{-1}}{1.0\times10^{-9}}\right)$$

$$= 1.10 - (0.0296)(8) = 0.86\text{V}$$

(b) $\Delta G = -n\mathscr{F}E = -(2\text{mol } e^-)(9.65\times10^4\text{C/mol } e^-)(0.86\text{V}) = -1.7\times10^5\text{J} = -170\text{kJ}$

$\Delta G^{\ominus} = -n\mathscr{F}E^{\ominus} = -(2\times9.65\times10^4\times1.10)\text{J} = -212\text{kJ}$

23.144 一个浸在 1.000L 浓度为 1.00mol/L 锌离子溶液中重 65.37g 的锌电极和一个浸在 1.000L 浓度为 1.00mol/L 铜离子溶液中的铜电极组成 Daniell 电池，用积分的方法计算理论获得的整个能量。

解 电功，w_{el} 等于 $n\mathscr{F}$。设 x 等于通过的摩尔电子数。

$$w_{el} = \int_0^2 E\mathscr{F}dx = \mathscr{F}\int_0^2\left[E^{\ominus} - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right)\right]dx$$

$$= \mathscr{F}\int_0^2 E^{\ominus}dx - \frac{0.0592\mathscr{F}}{2}\int_0^2 \log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}dx$$

$x$mol 电子通过后， $[Zn^{2+}] = 1.000 + x/2$ $[Cu^{2+}] = 1.100 - x/2$

$$w_{el} = 1.10(2)\mathscr{F} - \left(\frac{0.0592\mathscr{F}}{2}\right)\left[\int_0^2\log\left(1.000+\frac{x}{2}\right)dx - \int_0^2\log\left(1.100-\frac{x}{2}\right)dx\right]$$

通过变量置换进行积分，

$$w_{el} = 2.20\mathscr{F} - (0.0296\mathscr{F})\left[\left(\frac{0.5x+1}{0.5}\right)\left[\log\left(1.000+\frac{x}{2}\right)\right]\right.$$

$$\left. - x - \left(\frac{-0.5x+1.100}{-0.5}\right)\left[\log\left(1.100-\frac{x}{2}\right)\right] + x\right]_0^2$$

$$= 2.20\mathscr{F} - (0.0296\mathscr{F})[(4\log 2) - 0.2 - (2.2\log 1.100)]$$

$$= 2.17\mathscr{F} = 2.17(96\,500\text{C}) = 209\text{kJ}$$

23.145 如果 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的浓度分别是 4.2×10^{-6}mol/L，1.3×10^{-3}mol/L，计算 Ag^+/Ag 和 Cu^{2+}/Cu 组成的电池的电势。在上述离子浓度下，1.00mol Cu^{2+} 被 Ag 还原时的 ΔG 值为多少？

解 (a) $2Ag^+ + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ag$

$$E = E^{\ominus} - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}\right) = 0.46 - \left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1.3\times10^{-3}}{(4.2\times10^{-6})^2}\right) = 0.23\text{V}$$

(b) $\Delta G = -n\mathscr{F}E = -2(96\,500)(0.23) = 44\text{kJ}$

23.146 如果反应后铜离子能以难溶盐的形式保持在足够低的浓度下，则铜能还原锌离子。

当 Zn^{2+} 的量是 1.00mol 时，如果反应能发生，则溶液中 Cu^{2+} 的最大浓度是多少？

解 $$Cu+Zn^{2+} \longrightarrow Zn+Cu^{2+}$$

$$E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}\right) \qquad 0=(-1.10)-(0.0296)\left(\log\frac{[Cu^{2+}]}{1.00}\right)$$

$$\log[Cu^{2+}]=\frac{-1.10}{0.0296}=-37.2 \qquad [Cu^{2+}]=7\times10^{-38}\text{mol/L}$$

23.147 计算反应 $Fe(CN)_6^{4-}+Co(dip)_3^{3+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}+Co(dip)_3^{2+}$ 的平衡常数。

解

$$Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-}+e^- \qquad E^{\ominus}=-0.355V$$

$$e^-+Co(dip)_3^{3+} \longrightarrow Co(dip)_3^{2+} \qquad E^{\ominus}=0.370V$$

$$E^{\ominus}=0.015V$$

$$\Delta G^{\ominus}=-E^{\ominus}n\mathscr{F}=-(0.015)(1)(96\,500)=-1.45\times10^3J=(2.303RT)(\log K)$$

$$\log K=\frac{-\Delta G^{\ominus}}{2.303RT}=\frac{+1.45\times10^3J}{(2.303)(8.31J/K)(300K)}=0.252$$

$$K=1.8$$

23.148 当铅条加到 0.0100mol/L $Co(en)_3^{3+}$[1] 溶液中，发现 68%钴的配合物被铅还原为 $Co(en)_3^{2+}$

(a) 计算反应 $Pd+2Co(en)_3^{3+} \rightleftharpoons Pd+2Co(en)_3^{2+}$ 的 K；

(b) 计算 $Co(en)_3^{3+}/Co(en)_3^{2+}$ 的 $E^{\ominus}$。

解

(a) $[Co(en)_3^{3+}]=0.0032\text{mol/L} \qquad [Co(en)_3^{2+}]=0.0068\text{mol/L} \qquad [Pb^{2+}]=0.0034\text{mol/L}$

$$K=\frac{[Pb^{2+}][Co(en)_3^{2+}]^2}{[Co(en)_3^{3+}]^2}=\frac{(0.0068)^2(0.0034)}{(0.0032)^2}=0.0154$$

(b) $\Delta G^{\ominus}=-E^{\ominus}n\mathscr{F}=(-2.303RT)(\log K)$

$$E^{\ominus}(\text{电池})=\left(\frac{2.303RT}{n\mathscr{F}}\right)(\log K)=\left(\frac{0.0592}{n}\right)(\log K)=\left(\frac{0.0592}{2}\right)(\log 0.0154)=-0.0536V$$

$$E^{\ominus}(Co(\text{II})/Co(\text{III}))=E^{\ominus}(\text{电池})+E^{\ominus}(Pb)=(-0.0536)+(-0.126)=-0.18V$$

23.149 Tl^+/Tl 电对的制备是将 TlBr 浸到 0.100mol/L KBr 溶液中，Tl^+ 从相对难溶的溴化物中离解出来达到平衡而制备的，相对于 Pb^{2+}/Pb 电极，这个电对电极电势是 −0.443V。Pb^{2+}/Pb 电极中，Pb^{2+} 浓度是 0.100mol/L。TlBr 溶度积常数是多少？

解 铅半电池的还原电势如下

$$E(Pb)=E^{\ominus}(Pb)-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{0.100}\right)=-0.126-0.0296=-0.156V$$

铊半电池的还原电势比铅的少 0.443V

$$E(Tl)=E(Pb)-0.443=-0.156-0.443=-0.599V$$

对于 $Tl^++e^- \longrightarrow Tl\ (E^{\ominus}=-0.336V)$

$$E=E^{\ominus}-(0.0592)\left(\log\frac{1}{[Tl^+]}\right) \qquad -0.599=-0.336+(0.0592)(\log[Tl^+])$$

$$[Tl^+]=3.6\times10^{-5} \qquad K_{sp}=[Tl^+][Br^-]=3.6\times10^{-6}$$

23.150 $Ag(NH_3)_2^+$ 完全溶解为 Ag^+ 和 NH_3 的 K_d 是 6.0×10^{-8}，根据表 23.1 计算下列半反应的 $E^{\ominus}$：$Ag(NH_3)_2^++e^- \longrightarrow Ag+2NH_3$

解

$$Ag^++e^- \longrightarrow Ag \qquad E^{\ominus}=0.799V \qquad \Delta G^{\ominus}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}=-7.71\times10^4J$$

$$Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow Ag^++2NH_3 \qquad K=6.0\times10^{-8}$$

$$\Delta G^{\ominus}=(-2.303RT)(\log K)=4.12\times10^4J \qquad Ag(NH_3)_2^++e^- \longrightarrow Ag+2NH_3$$

$$\Delta G^{\ominus}=(-7.71\times10^4J)+(4.12\times10^4J)=-3.59\times10^4J \qquad E^{\ominus}=-\frac{\Delta G^{\ominus}}{n\mathscr{F}}=0.372V$$

23.151 计算 Pd^{2+} 和 I^- 形成 PdI_4^{2-} 的 K_s。

1) en 为乙二胺。

解析

		$E^{\ominus}/V$	$\Delta G^{\ominus}=-E^{\ominus}n\mathscr{F}/kJ$
(1)	$PdI_4^{2-}+2e^-\longrightarrow Pd+4I^-$	0.18	−34.7
(2)	$Pd^{2+}+2e^-\longrightarrow Pd$	0.92	−177.6
(3)=(2)−(1)	$Pd^{2+}+4I^-\longrightarrow PdI_4^{2-}$		−142.9

$$\Delta G^{\ominus}=(-2.303RT)(\log K) \qquad \log K=\frac{+142.9\times10^3 J}{2.303RT}=25.1 \qquad K=1.1\times10^{25}$$

23.152 从参考表得到以下项目：

$$HO_2^-+H_2O+2e^-\longrightarrow 3OH^- \qquad E^{\ominus}=0.88V$$

结合表 23.1 中的相关信息，推出 H_2O_2 的酸离解常数 K_1。

解析 $H_2O_2\longrightarrow H^++HO_2^-$

		$E^{\ominus}/V$	$\Delta G^{\ominus}=-E^{\ominus}n\mathscr{F}/kJ$
(1)	$HO_2^-+H_2O+2e^-\longrightarrow 3OH^-$	0.88	−170
(2)	$H_2O_2+2H^++2e^-\longrightarrow 2H_2O$	1.77	−342
(3)=(2)−(1)	$H_2O_2+2H^++3OH^-\longrightarrow 3H_2O+HO_2^-$		−172

两边各加一个氢离子：

(4) $H_2O_2+3H^++3OH^-\longrightarrow 3H_2O+HO_2^-+H^+ \qquad \Delta G^{\ominus}=-172kJ$

$$K_4=\frac{[HO_2^-][H^+]}{[H_2O_2][H^+]^3[OH^-]^3}=\frac{K_1}{(K_w)^3}$$

$$\log K_4=-\frac{\Delta G^{\ominus}}{2.303RT}=30.1 \qquad K_4=1.3\times10^{30}$$

$$K_1=K_4(K_w)^3=(1.3\times10^{30})(1.0\times10^{-14})^3=1.3\times10^{-12}$$

23.153 根据表 23.1 中的数据，计算在 25℃下，$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 的总稳定常数 K_s。

解析 表中有两条是有关银零氧化态和+1 氧化态的电极反应式

(1)	$Ag^++e^-\longrightarrow Ag$	$E^{\ominus}=0.799V$
(2)	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}+e^-\longrightarrow Ag+2S_2O_3^{2-}$	$E^{\ominus}=0.017V$

过程(1)是指在电极中 Ag^+ 为单位浓度时 $E^{\ominus}$ 值为 0.799V；过程(2)是当其他离子在单位浓度下能满足配合物离子达到平衡时，$E^{\ominus}$ 为 0.017V 的值。

$$[Ag^+]=\frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{K_s[S_2O_3^{2-}]^2}=\frac{1}{K_s}$$

换句话说，对于电极(2)的标准情况可以认为是电极(1)的非标准情况，$[Ag^+]=\frac{1}{K_s}$，那么(1)的 Nernst 方程如下：

$$E=E^{\ominus}-(0.0592)\left(\log\frac{1}{[Ag^+]}\right) \quad 即 \quad 0.017=0.799-(0.0592)(\log K_s)$$

$$\log K_s=\frac{0.799-0.017}{0.0592}=13 \quad 即 \quad K_s=10^{13}$$

23.154 已知 AgCl 的 K_{sp} 为 1×10^{-10}，计算在 25℃下浸在 1.00mol/L KCl 中的 Ag/AgCl 的电极 E。

解析 除非+1 氧化态的银在电极上以 AgCl 沉积，否则对于 Ag^+/Ag 电极的电极过程是一个特殊情况，即使是固体 AgCl 在溶液中达平衡时，溶液中也存在 Ag^+，$[Ag^+]$可从 K_{sp} 计算：

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}=\frac{1.0\times10^{-10}}{1.00}=1.0\times10^{-10}$$

$[Ag^+]$可以代入 Ag^+/Ag 电极反应的 Nernst 方程中：

$$Ag^++e^-\longrightarrow Ag \qquad E^{\ominus}=0.799V$$

$$E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{1}\right)\left(\log\frac{1}{[Ag^+]}\right)=0.799-(0.0592)\left(\log\frac{1}{1.0\times10^{-10}}\right)=0.799-0.592=0.207V$$

23.155 现有如下半反应：

$$PbO_2(s)+4H^+(aq)+SO_4^{2-}(aq)+2e^-\longrightarrow PbSO_4(s)+2H_2O \qquad E^{\ominus}=1.70V$$

$$PbSO_4(s)+2e^-\longrightarrow Pb+SO_4^{2-}(aq) \qquad E^{\ominus}=-0.31V$$

(a) 计算电池的 $E^{\ominus}$；(b) 如果$[H^+]=0.10mol/L$ 和$[SO_4^{2-}]=2.0mol/L$，计算电池

产生的电势；(c) 当在化学平衡状态下，电池电势为多少？

解答

(a) $(1.70\text{V})-(-0.31\text{V})=2.01\text{V}$

(b) $E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{n}\right)\left(\log\frac{1}{[H^+]^4[SO_4^{2-}]^2}\right)=2.01-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{(0.10)^4(2.0)^2}\right)=1.91\text{V}$

(c) $E=0$ （化学平衡时）

23.156 6mol CN^- 与钴(Ⅱ)反应的总生成常数是 1×10^{19}，对于反应 $Co(CN)_6^{3-}+e^-\longrightarrow Co(CN)_6^{4-}$ 的标准还原电势是 -0.83V，利用表 23.1 中的数据，计算 $Co(CN)_6^{3-}$ 的总生成常数。

解答 $Co^{3+}+e^-\longrightarrow Co^{2+}$，$E^{\ominus}=1.82\text{V}$ 则 $E=E^{\ominus}-(0.0592)\left(\log\frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}\right)$

$$Co^{2+}+6CN^-\longrightarrow Co(CN)_6^{4-} \qquad 1\times10^{19}=\frac{[Co(CN)_6^{4-}]}{[Co^{2+}][CN^-]^6}$$

$$Co^{3+}+6CN^-\longrightarrow Co(CN)_6^{3-} \qquad K_f=\frac{[Co(CN)_6^{3-}]}{[Co^{3+}][CN^-]^6}$$

$$\frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}=\frac{[Co(CN)_6^{4-}]/[CN^-]^6(1\times10^{19})}{[Co(CN)_6^{3-}]/[CN^-]^6K_f}$$

标准还原电势(指的是每种配合物的浓度是 1mol/L)可以看作是 Co^{3+}/Co^{2+} 电极的实际电动势。

$$-0.83=1.82-(0.0592)\left(\log\frac{1/(1\times10^{19})}{1/K_f}\right) \qquad -2.65=(-0.0592)\left(\log\frac{K_f}{1\times10^{19}}\right)$$

$$\log\frac{K_f}{10^{19}}=44.8 \qquad \frac{K_f}{10^{19}}=6\times10^{44} \qquad K_f=6\times10^{63}$$

23.157 在水溶液中钴(Ⅱ)离子能氧化水。$Co^{3+}+e^-\longrightarrow Co^{2+}$，$E^{\ominus}=1.842\text{V}$。已知 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 和 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的生成常数分别是 6×10^{33} 和 1×10^5，试解释在 1mol/L NH_3 的 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 水溶液不能氧化水。

解答
$$Co(NH_3)_6^{2+}\rightleftharpoons 6NH_3+Co^{2+} \qquad K=1\times10^{-5}=\frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$$

$$[[Co(NH_3)_6]^{2+}]=[Co^{2+}]\times10^5 \qquad [Co(NH_3)_6^{3+}]=[Co^{3+}](5\times10^{33})$$

$$Co^{3+}+e^-\longrightarrow Co^{2+}$$

$$E=E^{\ominus}-\left(\frac{0.0592}{n}\right)\left(\log\frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}\right)=1.842-\left(\frac{0.0592}{1}\right)\left(\log\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]/10^5}{[Co(NH_3)_6^{3+}]/(5\times10^{33})}\right)$$

$$=1.842-(0.0592)[\log(5\times10^{28})]-(0.0592)\left(\log\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}\right)$$

$$=1.842-(0.0592)(28.7)-(0.0592)\left(\log\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}\right)$$

$$=1.842-1.699-(0.0592)\left(\log\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}\right)$$

$$E=0.143-(0.0592)\left(\log\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}\right)$$

这个方程正好是 $E^{\ominus}$ 为 0.143V 时将 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 还原为 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的 Nernst 方程的形式，对于与水的总电池反应，$E^{\ominus}$ 值很小，不足以使电池电势 E 为正值。

第 24 章　核和放射化学

注意：做本章题之前，请先熟悉表 24.1 和表 24.2。

24.1　核与核反应

某些粒子的表示方法如下：

p	质子	${}^1_1H$	γ	γ 射线	${}^0_0\gamma$
d	氘	${}^2_1H$	n	中子	${}^1_0n$
α	α 粒子	${}^4_2He$	β^+	正电子	${}_{+1}^{0}\beta$
β^-	β 粒子(电子)	${}^0_{-1}\beta$			

24.1　从下列核素中选择 (a) 同位素，(b) 同量异位素，(c) 同中素：${}^{40}_{18}Ar$，${}^{41}_{19}K$，${}^{40}_{21}Sc$，${}^{42}_{21}Sc$，${}^{90}_{40}Zr$。

解答　(a) ${}^{40}_{21}Sc$ 和 ${}^{42}_{21}Sc$ 具有相同的原子序数，为同位素。(b) ${}^{40}_{18}Ar$ 和 ${}^{40}_{21}Sc$ 具有相同的质量数，为同量异位素。(c) ${}^{40}_{18}Ar$ 和 ${}^{41}_{19}K$ 具有相同的中子数，为同中素。

24.2　证明 1.00u 重的物质等价于 932MeV 的能量。

解答　因为

$$1u = \frac{1}{6.02\times10^{23}}g = \frac{1}{6.02\times10^{26}}kg$$

$$E = mc^2 = \left(\frac{1kg}{6.02\times10^{26}}\right)(3\times10^8 m/s)^2 = 1.49\times10^{-10}J$$

而
$$1\ MeV = 10^6 eV = (10^6)(1.6\times10^{-19}C)(1.0V) = 1.6\times10^{-13}J$$

所以
$$E = (1.49\times10^{-10}J)\left(\frac{1\ MeV}{1.6\times10^{-13}J}\right) = 932\ MeV$$

24.3　质子和中子分别表示为 ${}^1_1H$ 和 ${}^1_0n$，这是否表示二者具有相同的质量(1u)？

解答　不是。因为质量数只是表示质量近似地等于 1u，而质子和中子的实际质量分别为 1.0072765u 和 1.0086650u。

24.4　${}^{239}Pu$ 的质子，电子和中子数分别为多少？

解答　分别为 94，94 和 239－94＝145。

24.5　写出天然氟和砷的原子核符号，氟和砷均只有一个天然同位素。

解答　因为只有一个天然同位素，所以质量数是接近原子量的整数。${}^{19}_{9}F$，${}^{75}_{33}As$。

24.6　下列各原子中的质子、电子和中子数分别为多少：(a) ${}^3He$　(b) ${}^{12}C$　(c) ${}^{206}Pb$？

解答　(a)从周期表中可知 He 的原子序数为 2，因此有 2 个质子，1 个中子，2 个电子。(b) C 的原子序数为 6，因此有 6 个质子，12－6＝6 个中子，6 个电子。(c) Pb 的原子序数为 82，因此有 82 个质子，206－82＝124 个中子，82 个电子。

24.7　下列各原子中的(a)质子，(b)中子，(c)电子数分别为多少：(1) ${}^{70}Ge$　(2) ${}^{72}Ge$　(3) ${}^{9}Be$　(4) ${}^{235}U$？

解答　(1) (a)32　(b)38　(c)32，(2) (a)32　(b)40　(c)32，(3) (a)4　(b)5　(c)4，(4) (a)92　(b)143　(c)92。

24.8　说出下列各核素中哪些是"相对稳定体"，哪些是"β 放射体"，哪些是"正电子发射体"？
${}^{49}_{20}Ca$　${}^{195}_{80}Hg$　${}^{208}_{82}Pb$　${}^{8}_{5}B$　${}^{150}_{67}Ho$　${}^{30}_{13}Al$　${}^{120}_{50}Sn$　${}^{94}_{36}Kr$

解答　处于"稳定带"的核素较稳定；而位于此带之上的核素为 β 放射体；位于其下的核素为正电子发射体。所以稳定的核素是 ${}^{208}Pb$ 和 ${}^{120}Sn$；β 放射体是 ${}^{49}Ca$，${}^{30}Al$ 和 ${}^{94}Kr$；正电子发射体是 ${}^{195}Hg$，${}^{8}B$ 和

^{160}Ho。

24.9 $^{114}_{48}Cd$，$^{114}_{49}In$ 和 $^{114}_{50}Sn$ 三个同量异位素中哪个最具放射性？解释其原因。

解答 $^{114}_{49}In$，因为其质子和中子数均为奇数。

24.10 下列各核素中哪个最不稳定？(a)$^{40}_{20}Ca$ (b)$^{30}_{13}Al$ (c)$^{119}_{50}Sn$ (d)$^{55}_{25}Mn$ (e)$^{32}_{16}S$

解答 ^{30}Al，因为其质子和中子数均为奇数。

24.11 原子核的半径可近似为 $r=1.4A^{1/3}\times10^{-13}$ cm，求 $^{107}_{47}Ag$ 的密度，并与金属银的密度作比较(10.5g/cm³)。

解答

$$r=1.4(107)^{1/3}\times10^{-13}\text{cm}=6.65\times10^{-13}\text{cm}$$

由原子核的半径可求得其体积，质量及密度为

$$V=\frac{4}{3}\pi r^3=\left(\frac{4}{3}\pi\right)(6.65\times10^{-13}\text{cm})^3=1.23\times10^{-36}\text{cm}^3$$

$$m=\frac{107\text{g/mol}}{6.02\times10^{23}\text{ 个原子 /mol}}=1.78\times10^{-22}\text{g}$$

$$d=\frac{m}{V}=\frac{1.78\times10^{-22}\text{g}}{1.23\times10^{-36}\text{cm}^3}=1.4\times10^{14}\text{g/cm}^3$$

则原子核的密度为金属银密度的 1.4×10^{13} 倍。

24.12 反物质是由特征和性质与已知原子中的粒子类似的带反电荷的粒子构成的。例如，电子和正电子是除了电荷相反外其他都相同的两个粒子。假设存在由带负电荷的反质子，正电子和中子构成的反物质世界，则其中的化学物质与地球上的化学物质是否具有相类似的分子式？如果地球上的物质与"反物质世界"的物质相遇时会发生什么现象？

解答 我们可以想象这些是很"自然的"，如"氢"原子是由一个反质子和一个正电子构成的，"碳"原子是由六个反质子和六个中子构成原子核，核外有六个正电子。"碳"和"氢"按"一般"的共价键规律结合形成"CH_4"。已知有电子产生的核反应中会发生湮灭反应：$\beta^+ + \beta^- \rightarrow$ 能量，同样，来自两个相反物质世界的物质，例如普通氢和反物质"氢"相遇时也会发生湮灭：质子＋反质子→能量。

24.13 当纯的 $^{50}_{24}Cr$ 原子核受到 α 粒子的轰击时，发生两种反应，其产物粒子中有中子和氘核。写出等式说明可能的核素形成过程。

解答 $^{50}_{24}Cr(\alpha,n)^{53}_{26}Fe$　$^{50}_{24}Cr(\alpha,d)^{52}_{25}Mn$ （等式两边的上下标之和必分别相等）

24.14 完成下列各核反应式：

(a) $^{14}_{7}N+^{4}_{2}He\longrightarrow^{17}_{8}O+\cdots$　(b) $^{9}_{4}Be+^{4}_{2}He\longrightarrow^{12}_{6}C+\cdots$

(c) $^{9}_{4}Be(p,\alpha)\cdots$　(d) $^{30}_{15}P\longrightarrow^{30}_{14}S+\cdots$

(e) $^{3}_{1}H\longrightarrow^{3}_{2}He+\cdots$　(f) $^{43}_{20}Ca(\alpha,\cdots)\longrightarrow^{46}_{21}Sc$

解答 (a)等式左边的下标之和为 7+2=9，右边第一个产物的下标为 8，所以第二个产物的下标为 1。同样等式左边的上标之和为 14+4=18，右边第一个产物的上标为 17，所以第二个产物的上标为 1。则粒子为 $^{1}_{1}H$。

(b)同理，第二个产物粒子的电荷(下标)为(4+2)−6=0，质量数(上标)为(9+4)−12=1，则此粒子必为中子，$^{1}_{0}n$。

(c)反应物 $^{9}_{4}Be$ 和 $^{1}_{1}H$ 的核电荷和质量数之和分别为 5 和 10，则产物除了 α 粒子外，另一粒子的核电荷数为 5−2=3，质量数为 10−4=6，则其为 $^{6}_{3}Li$。

(d)第二个产物粒子的电荷(下标)为 15−14=+1，质量数(上标)为 30−30=0，则此粒子必为正电子，$^{0}_{+1}e$。

(e)第二个产物粒子的电荷(下标)为 1−2=−1，质量数(上标)为 3−3=0，则此粒子必为电子，$^{0}_{-1}e$。

(f)反应物 $^{43}_{20}Ca$ 和 $^{4}_{2}He$ 的核电荷和质量数之和分别为 22 和 47，则所释放的粒子的核电荷为 22−21=1，质量数为 47−46=1，则其是质子，以 p 表示。

24.15 一碱土金属元素具有放射性，它和它的子元素通过连续地释放出三个 α 粒子而衰变，则最终的产物属于哪一族？

解答 释放出三个 α 粒子后核素的质子和中子数均减少了 6 个，同样原子序数也减少了 6 个，则

最终的产物为第Ⅳ族。

24.16 ^{238}U 具有放射性，释放出一个 α 粒子后的衰变产物叫 UX_1。而 UX_1 又释放出一个 β 粒子，其衰变产物叫 UX_2。求 UX_1 和 UX_2 的原子序数和原子质量数。

解 前后的上下标之和分别相等，则

$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{238}_{90}UX_1$　UX_1 的原子序数和原子质量数分别为 90 和 234，其是 $^{243}_{90}Th$。

$^{234}_{90}Th \longrightarrow ^{0}_{-1}\beta + ^{234}_{91}UX_2$　UX_2 的原子序数和原子质量数分别为 91 和 234，其是 $^{243}_{91}Pa$。

24.17 $^{213}_{83}Bi$ 通过释放出一个 α 粒子而衰变，其衰变产物不稳定，进一步释放出一个 β 粒子。最终的衰变产物是什么？

解 $^{213}_{83}Bi \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{209}_{81}Tl$　$^{209}_{81}Tl \longrightarrow ^{0}_{-1}\beta + ^{209}_{82}Pb$

24.18 填入符号以完成核方程式 $^{63}_{29}Cu(p, \cdots) \longrightarrow ^{62}_{29}Cu$。

解 $^{63}_{29}Cu + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{62}_{29}Cu + ^{2}_{1}H$　放射出的粒子是氘核，也即 d。

24.19 添入符号以完成核方程式 $^{9}_{4}Be(\alpha, \cdots) \longrightarrow ^{12}_{6}C$。

解 n(中子) $^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$

24.20 $^{140}_{56}Ba$ 通过释放出一个 β 粒子而衰变，其衰变产物是什么？

解 $^{140}_{56}Ba \longrightarrow ^{0}_{-1}\beta + ^{140}_{57}La$

24.21 下列哪些核素是 $^{232}_{90}Th$ 衰变的最终产物？

(a) $^{209}_{83}Bi$　(b) $^{208}_{82}Pb$　(c) $^{206}_{82}Pb$　(d) $^{207}_{82}Pb$　(e) $^{210}_{83}Bi$

解 $^{208}_{82}Pb$ (与 ^{232}Th 都属于 $4n$ 系列。)

24.22 $^{239}_{93}Np$ 通过释放出一个 β^- 粒子而衰变，其衰变产物也具有放射性，进一步衰变成 ^{235}U。在衰变成 ^{235}U 时又释放出什么粒子？

解 $^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{0}_{1}\beta + ^{240}_{94}Pa \longrightarrow ^{235}_{92}U + ^{4}_{2}He$　所以释放出 α 粒子。

24.23 完成下列各核反应式：

(a) $^{23}_{11}Na + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{26}_{12}Mg + ?$　　(b) $^{64}_{29}Cu \longrightarrow \beta^+ + ?$

(c) $^{106}Ag \longrightarrow ^{106}Cd + ?$　　(d) $^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{13}_{7}N + ?$

解 (a) $^{23}_{11}Na + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{26}_{12}Mg + ^{1}_{1}H$　　(b) $^{64}_{29}Cu \longrightarrow ^{0}_{1}\beta$(正电子) $+ ^{64}_{28}Ni$

(c) $^{106}_{47}Ag \longrightarrow ^{106}_{48}Cd + ^{0}_{-1}\beta$　可从周期表中读出原子序数(注意：一般来说，能从周期表中查到原子量和原子序数，而查不到质量数)。(d) $^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{13}_{7}N + ^{1}_{0}n$

24.24 完成下列各核反应式：(a) $^{24}Mg(d, \alpha)$? (b) $^{26}Mg(d, p)$? (c) $^{40}Ar(\alpha, p)$? (d) $^{12}C(d, n)$? (e) $^{130}Te(d, 2n)$? (f) $^{55}Mn(n, \gamma)$? (g) $^{59}Co(n, \alpha)$?

解 此种缩写符号包括母体，入射粒子和产物粒子。可由元素周期表得到另一产物的原子序数，从而可完成这些核反应。

(a) $^{24}Mg(d, \alpha)$?　　$^{24}Mg + d \longrightarrow \alpha + ?$　　$^{24}_{12}Mg + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{22}_{11}Na$

(b) $^{26}Mg + d \longrightarrow p + ?$　　$^{26}_{12}Mg + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{1}H + ^{27}_{12}Mg$

(c) $^{40}_{18}Ar + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{1}H + ^{43}_{19}K$　　(d) $^{12}_{6}C + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{13}_{7}N$

(e) $^{130}_{52}Te + ^{2}_{1}H \longrightarrow 2\,^{1}_{0}n + ^{130}_{53}I$　　(f) $^{55}_{25}Mn + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{0}_{0}\gamma + ^{56}_{25}Mn$

(g) $^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{56}_{25}Mn$

24.25 如果一个位于元素周期表中第ⅠA 族的元素的核素通过释放出正电子而衰变，则其衰变产物位于元素周期表中哪一族？

解 当元素的原子释放出一个正电子时，其原子序数减小 1。所以碱金属释放出正电子的衰变产物为稀有气体族。

24.26 如果一个 ^{235}U 原子吸收了一个慢中子后，裂变成了一个 ^{139}Xe 原子和一个 ^{94}Sr 原子，则在这一过程中还有多少别的粒子生成？

解 $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{139}_{54}Xe + ^{94}_{38}Sr + ?$

可见等式两边的下标已达平衡，则未知粒子的下标为 0。右边的上标之和比左边的小 3，则产物必是 3 个中子(^1_0n)。

$$^{235}_{92}U+^1_0n\longrightarrow ^{139}_{54}Xe+^{94}_{38}Sr+3^1_0n$$

同时也可能有$^0_0\gamma$粒子产生，但因其上下标均为 0，所以不能从此等式中判断是否有$^0_0\gamma$粒子产生。

24.27 下列每对原子中哪个最不稳定？每个不稳定的原子又发生了什么过程？(a)^{16}C，^{16}N，(b)^{18}F，^{18}Ne。

解 (a)$^{16}_6C$ 的中子与质子之比大于稳定带中的比值，所以会通过释放 $^0_{-1}\beta$粒子而达到稳定带的比值。(b)$^{18}_{10}Ne$ 的中子与质子之比比$^{18}_9F$ 的小，会通过释放$^0_{+1}\beta$粒子或捕获一个 K 电子而达到稳定带范围内的比值。(题目中没有足够的信息用于预测哪一过程会发生)

24.28 ^{235}U 可发生典型的由中子引起的聚变，其产物为$^{97}_{42}Mo$，2 个中子和某一什么元素的同位素？

解 $^{235}_{92}U+^1_0n\longrightarrow ^{97}_{42}Mo+^{137}_{50}Sn+2^1_0n$

根据电荷守恒，未知元素的原子序数为 50，因此产物是 Sn 的同位素。

24.29 不查元素周期表和别的资料，如何判断下列各核素中哪个是$^{235}_{92}U$ 发生一系列衰变的最终产物：^{206}Pb，^{207}Pb，^{208}Pb，^{209}Bi

解 只有^{207}Pb 是 $4n+3$ 系列的核素。α，β或 γ 粒子对质量数的改变量为 0 或 4；所以原放射性元素与其子元素必为同一系列。

24.30 俄罗斯和美国的科学家曾人工合成原子序数超过 100 的元素。人工合成的$^{257}_{103}Lr$ 的衰变产物中最稳定的同位素是什么？在什么基础上可进行这一预测？

解 $^{257}_{103}Lr$ 属于($4n+1$)系列，则其衰变产物为$^{209}_{83}Bi$。

24.31 下列各过程——释放 α，释放 β，释放正电子，吸收电子，导致(a)原子序数升高？(b)原子序数降低？(c)产生 X 射线？

解 (a) 释放β；(b) 释放 α，释放正电子，吸收电子；(c) 吸收电子(对 K 层电子的捕获，留下一个被高能电子填充的空位，这个转化常伴随 X-射线的发射)。

24.32 设计一系列的四个核量子数——n，l，j 和 m(与磁量子数一起描述核子壳层和核稳定性)。并把你的结果与 6.15 题中所列的实际量子数相比较。

解 量子数就是对应于很稳定的核素：^4_2He，$^{16}_8O$，$^{40}_{20}Ca$。满层有 2，6，12 等个质子和同样数量中子(八个质子对应于第一充满层加上第二充满层)。主量子数就是电子层数，其他的取值受一些规则的限制：

n	1，2，3，……
l	$(n-1)$，$(n-3)$，$(n-5)$，……，没有负值
j	$(l+1/2)$ 或$(l-1/2)$，没有负值
m	从 $-j$ 到 $+j$ 间的整数

例如电子层为 3 时：

n	3		
l	2		0
j	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$(不是$-\frac{1}{2}$)
m	$-2\frac{1}{2}$ $-1\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ $+1\frac{1}{2}$ $+2\frac{1}{2}$	$-1\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ $+1\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$

可见第三层中可占据 12 个质子，相应的 4 个量子数有 12 种不同的组合。

24.2 半衰期

24.33 一放射性样品的初始放射性为 28dis/min，0.5h 后为 14dis/min。则其初始时的放射性核素的原子数为多少($\lambda t_{1/2}=0.693$)？

解 $t_{1/2}=30\text{min}\quad A=\lambda N\quad N=\frac{A}{\lambda}=\frac{28\text{dis/min}}{0.693/30\text{min}}=1200$

24.34 ${}^{90}_{38}Sr$ 的半衰期为 20 年，如果此核素的样品初始放射性为 8000dis/min，则 80 年后其放射性为多少？

解 80 年等于 4 个半衰期，则其放射性为：$(1/2)^4(8000\text{dis/min})=500\text{dis/min}$

24.35 证明：$A/A_0=N/N_0=m/m_0$，其中 A 和 A_0 是放射性，N 和 N_0 是原子数目，m 和 m_0 是质量。

解

$$A=\lambda N\quad \frac{A}{A_0}=\frac{\lambda N}{\lambda N_0}=\frac{N}{N_0}=\frac{m}{m_0}$$

表 24.1 半衰期

核素	半衰期	放射物[1]	核素	半衰期	放射物[1]
${}^{238}_{92}U$	4.5×10^9y	α	${}^{140}_{56}Ba$	12.5d	β
${}^{237}_{93}Np$	2.2×10^6y	α	${}^{131}_{53}I$	8.0d	β
${}^{14}_{6}C$	5730y	β	${}^{140}_{57}La$	40h	β
${}^{90}_{38}Sr$	19.9y	β	${}^{15}_{8}O$	118s	β
${}^{3}_{1}H$	12.3y	β	${}^{94}_{36}Kr$	1.4s	β

1)这些衰变过程中的大部分也放射出 γ 粒子。

24.36 已知在 366min 内有 90%的 ${}^{18}F$ 发生了衰变，则其半衰期为多少？

解 90%发生了衰变，即还余有 10%，则

$$k=-\frac{(2.303)(\log[A]/[A]_0)}{t}=-\frac{(2.303)(\log 0.10)}{366\text{min}}=6.29\times10^{-3}\text{min}^{-1}$$

由此可得半衰期为

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k}=\frac{0.693}{6.29\times10^{-3}\text{min}^{-1}}=110\text{min}$$

24.37 已知一 ${}^{90}_{38}Sr$ 样品的初始放射性为 0.500mCi，则(a)此样品的比放射性为多少？(b)30.0 年后此样品的放射性为多少？

解 (a) $A_0=\lambda N_0=0.500\text{mCi}\quad \frac{0.693}{19.9\times365\times24.0\times3600}N_0=(0.500)(3.7\times10^7\text{dis/s})$

$$N_0=1.68\times10^{16}\text{个原子}$$

$$\text{Sr 的质量}=\frac{(1.68\times10^{16}\text{个原子})(90.0\text{g/mol})}{6.02\times10^{23}\text{个原子/mol}}=2.50\times10^{-6}\text{g}$$

$$\text{比放射性}=\frac{(0.500)(3.7\times10^7)}{2.50\times10^{-6}}=7.4\times10^{12}\text{dis/g}\cdot\text{s}$$

(b) 30.0 年样品的放射性为

$$(2.30)\left(\log\frac{N}{N_0}\right)=-\lambda t=-\left(\frac{0.693}{19.9\text{y}}\right)(30.0\text{y})=-1.04$$

$$\frac{N}{N_0}=\frac{A}{A_0}=0.353\qquad A=0.353A_0=0.177\text{mCi}=6.55\times10^6\text{dis/s}$$

24.38 在一水样中每含一个氢原子就含有 8×10^{-18} 个氚原子，已知 ${}^{3}_{1}H$ 放射性半衰期为 12.3 年。(a)如取此水样贮藏起来以免进入额外的氚原子，则 49 年后此水样中所含氚原子与普通氢原子的比值是多少？(b)10g 此样品放置 40 年后还含有多少个氚原子？

解 (a) 49 年约为 4 个半衰期($4\times12.3=49.2$ 年)，氚原子还剩原来的$(1/2)^4=1/16$。而普通氢原子由于不具有放射性，所以其质量保持不变。则最终氚原子与普通氢原子之比为$(1/16)(8\times10^{-18})=5\times10^{-19}$。

(b)10g 水为 10/18mol，也即含氢原子 10/9mol，则氢原子的总数为$(10/9)(6\times10^{23})=6.7\times10^{23}$。其中氚原子的初始个数为$(8\times10^{-18})(6.7\times10^{23})=5\times10^6$。则

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{12.3\text{y}}=5.6\times10^{-2}\text{y}^{-1}$$

$$\log\frac{[A]}{[A]_0}=-\frac{kt}{2.303}=-\frac{(5.6\times10^{-2}y^{-1})(40y)}{2.303}=-0.973$$

得$[A]/[A]_0=0.106$,则氚原子的剩余个数为$(0.106)(5\times10^6)=5\times10^5$。

24.39 据报道,把从国王 Tut 墓中发现的一块木头燃烧后,收集到 7.32g CO_2,其总的放射性为 10.8dis/min。这块木头距今有多久了?其真实性如何?

解 此样中的碳含量为

$$(7.32g\ CO_2)\left(\frac{1mol\ CO_2}{44.0g}\right)\left(\frac{1mol\ C}{mol\ CO_2}\right)\left(\frac{12.0g\ C}{mol\ C}\right)=2.00\ g\ C$$

则其比放射性为

$$\frac{10.8dis/min}{2.00g}=5.40dis/min\cdot g$$

则

$$(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t=-\frac{0.693t}{5730y}$$

$$t=(-2.30)\left(\log\frac{5.40}{15.3}\right)\left(\frac{5730y}{0.693}\right)=8610y$$

因为国王 Tut 死于公元前 1352 年,所以此木头不可能是他墓中的。

24.40 经测定一铀矿中每含 1g 铀就含有 0.214g 铅。假设铅都是由铀衰变而来的,且铀除^{238}U外别的同位素均可忽略不计,则试求此铀矿在地壳中的形成时间有多久?已知^{238}U的半衰期为 4.5×10^9 年。

解 ^{238}U 经 14 步放射性衰变成稳定的^{206}Pb。其中第一步为 α 衰变,其半衰期为 4.5×10^9 年,比别的步骤至少要慢 10^4 倍,所以第一步的时间就决定了整个步骤的时间。

已知在含 U1.00g 的矿中:

$$\frac{0.214\ g\ Pb}{206\ g/mol}=1.04\times10^{-3}mol\ Pb$$

$$\frac{1.00\ g\ U}{238\ g/mol}=4.20\times10^{-3}mol\ U$$

如果矿中的 Pb 都是 U 衰变的产物,则 U 的初始量为:$(1.04+4.20)\times10^{-3}=5.24\times10^{-3}$

可得 U 剩余量与初始量之比为

$$\frac{[A]}{[A]_0}=\frac{4.20\times10^{-3}}{5.24\times10^{-3}}=0.802$$

设此矿形成的时间为 t,则

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{4.5\times10^9y}=1.54\times10^{-10}y^{-1}$$

$$t=-\frac{(2.303)(\log[A]/[A]_0)}{k}=-\frac{(2.303)(\log0.802)}{1.54\times10^{-10}y^{-1}}=1.4\times10^9y$$

24.41 某 2.00kg 的$^{238}_{92}U$(其半衰期为 4.50×10^9 年),已知其衰变产物为$^{206}_{82}Pb$,则(a)3.00×10^9 年后$^{238}_{92}U$ 的剩余质量为多少?(b)此时产物$^{206}_{82}Pb$ 的质量为多少?

解 $$(2.30)\left(\log\frac{m}{m_0}\right)=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t=-\left(\frac{0.693}{4.50\times10^9y}\right)(3.00\times10^9y)=-0.462$$

$\log(m/m_0)=-0.201$ 因此 $m/m_0=0.630$ $m=m_0(0.630)=1.26kg$

(b)已知^{238}U 的初始量为 2.00kg,则其发生衰变的量为 2.00kg−1.26kg=0.74kg。每有一个 U 原子衰变就会产生一个 Pb 原子,又其质量比为 206/238,则

$$(0.74kg\ ^{238}U)\left(\frac{206g\ Pb}{238g\ U}\right)=0.64kg\ Pb$$

24.42 已知 30μg ^{247}Cm 的放射性为 2.8nCi,则求^{247}Cm 的衰变速率常数和半衰期。

解 $$A=2.8nCi=(2.8\times10^{-9}Ci)\left(\frac{3.7\times10^{10}dis/s}{Ci}\right)=104dis/s$$

$$N=30\mu g=(30\times10^{-6}g)\left(\frac{1mol}{247g}\right)\left(\frac{6.0\times10^{23}个原子}{mol}\right)=7.3\times10^{16}$$

$$A=\lambda N\quad \lambda=\frac{A}{N}=\frac{104s^{-1}}{7.3\times10^{16}}=1.4\times10^{-15}s^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{\lambda}=(4.9\times10^{14}s)\left(\frac{1h}{3600s}\right)\left(\frac{1day}{24h}\right)\left(\frac{1y}{365day}\right)=1.5\times10^7y$$

24.43 经测定史前北美洲野牛的骨骼中所含^{14}C的放射性为 2.80dis/min·g，则其生活的年代距今有多久？

解 $(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t=-\left(\frac{0.693}{5730y}\right)t \quad t=(-2.30)\left(\log\frac{2.80}{15.3}\right)\left(\frac{5730y}{0.693}\right)=14\ 000y$

24.44 核爆炸的尘埃中含有^{131}I和^{90}Sr，求每种同位素的放射性降低为初始值的 1.0%时所需要的时间分别为多少？放射性碘和锶分别易于集聚在食用了含有它们的食物的动物的甲状腺和骨骼中，则哪个同位素的不利影响时间更长？

解 $(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\lambda t=(2.30)(\log 0.010)=-4.60 \quad t=\frac{4.60}{\lambda}=\frac{4.60t_{1/2}}{0.693}=6.64t_{1/2}$

对于^{131}I：$t=(6.64)(8.0d)=53.1d$　　对于^{90}Sr：$t=(6.64)(19.9y)=132y$

则可见^{90}Sr的影响要严重得多，而^{131}I很快就会衰变完。

24.45 一科学家用中子轰击锎，发现一新的核素，其质量数为 250，半衰期为 0.50h。生成 3h 后其放射性为 10dis/min，则此核素刚产生时的原子个数为多少？

解 轰击停止时的放射性为

$$(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=(2.30)\left(\log\frac{10/\text{min}}{A_0}\right)=-\lambda t=-\left(\frac{0.693}{0.50h}\right)(3.0h)$$

$$\log\frac{10/\text{min}}{A_0}=-1.8 \quad \frac{10/\text{min}}{A_0}=0.0156 \quad A_0=\frac{10/\text{min}}{0.0156}=640/\text{min}$$

$$N_0=\frac{A_0}{\lambda}=\frac{(640/\text{min})(30\text{min})}{0.693}=2.8\times10^4$$

24.46 已知一放射性核素的初始放射性为 2.00×10^6dis/min，4.0 天后其放射性为 9.0×10^5dis/min，则求 40 天后其放射性为多少？

解 $\left(\frac{1}{t}\right)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\frac{\lambda}{2.30} \quad \left(\frac{1}{4}\right)\left(\log\frac{9.0\times10^5}{2.00\times10^6}\right)=\left(\frac{1}{40}\right)\left(\log\frac{A}{2.00\times10^6}\right)$

$$\log\frac{A}{2.00\times10^6}=-3.47 \quad \frac{A}{2.00\times10^6}=3.41\times10^{-4} \quad A=6.8\times10^2\,\text{dis/min}$$

24.47 一放射性物质的表观放射性恒等于 2000dis/min，用化学方法把其分离成两部分，一部分的初始放射性为 1000dis/min，另一部分的半衰期为 24h。则估算分离 48h 后总样品的放射性为多少，并作解释。

解 为 2000dis/min。因为分离前与分离后样品的放射性一样。

24.48 ^{40}K的半衰期为 1.28×10^9 年，则放射性为 1.00μCi 的此核素的质量是多少？

解 先求出速率常数 $k(s^{-1})$

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{(1.28\times10^9y)(365d/y)(24h/d)(3.6\times10^3s/h)}=1.72\times10^{-17}s^{-1}$$

衰变速率等于速率常数与^{40}K的原子浓度之积

$$\text{速率}=-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]=(3.70\times10^{10}\text{dis/sCi})(10^{-6}\text{Ci}/\mu\text{Ci})=3.70\times10^4\text{dis/s}\cdot\mu\text{Ci}$$

则

$$[A]=\frac{\text{速率}}{k}=\frac{3.70\times10^4\ \text{个}/\text{s}\cdot\mu\text{Ci}}{1.72\times10^{-17}/\text{s}}=2.15\times10^{21}\ \text{个}/\mu\text{Ci}$$

相应的质量为

$$\frac{(2.15\times10^{21}\ \text{个}/\mu\text{Ci})(40g\,^{40}K/\text{mol})}{6.0\times10^{23}\ \text{个}/\text{mol}}=0.143g\,^{40}K/\mu\text{Ci}$$

24.49 在一生物跟踪实验中把$^{14}CO_2$与普通的CO_2相混合。要使 10cm^3 此混合气体的衰变速率为 10^4dis/min，则制备 60L 此混合气体需多少 μCi 放射性碳？

解 总的放射性$=\left(\frac{10^4\text{dis/min}}{10\text{cm}^3}\right)\left(\frac{(60L)(10^3\text{cm}^3/L)}{60\text{s/min}}\right)$

$$=(10^6\text{dis/s})\left(\frac{1\text{Ci}}{3.7\times10^{10}\text{dis/s}}\right)\left(\frac{10^6\mu\text{Ci}}{1\text{Ci}}\right)=27\mu\text{Ci}$$

要求放射性为 27μCi 的^{14}C的质量，可由 24.18 题中的步骤求得。

24.50 有一放射性物质的半衰期为 30d，用化学方法可把其分离成两种组分。已知刚分离开

时一种组分的半衰期为 2d，则另一组分的放射性是不变的，还是增加的？其半衰期为 30d 还是 28d？试作解释。

解 其放射性是增加的。

24.51 一^{239}Pu和^{240}Pu混合物的比放射性为 6.0×10^9 dis/s。已知同位素的半衰期分别为 2.44×10^4 和 6.58×10^3 年，则求此混合物中的同位素的组成。

解 各同位素的比放射性为

$$A=\lambda N=\frac{0.693N}{t_{1/2}}$$

$$^{239}Pu:\quad A=\left(\frac{0.693}{2.44\times10^4 y}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}}{239g}\right)=7.15\times10^{16}/y\cdot g$$

$$^{240}Pu:\quad A=\left(\frac{0.693}{6.58\times10^3 y}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}}{240g}\right)=2.64\times10^{17}/y\cdot g$$

一年中的秒数为

$$(365d)\left(\frac{24h}{d}\right)\left(\frac{60min}{h}\right)\left(\frac{60s}{min}\right)=3.15\times10^7 s$$

对于^{239}Pu：$A=2.27\times10^9/s\cdot g$　　对于^{240}Pu：$A=8.37\times10^9/s\cdot g$

设$^{239}Pu\%=x$，则$^{240}Pu\%=1-x$，得

$$(2.27\times10^9)x+(1-x)(8.37\times10^9)=6.0\times10^9$$

$$(8.37\times10^9)-(6.10\times10^9)x=6.0\times10^9\qquad 2.37\times10^9=(6.1\times10^9)x$$

$$x=0.39=39\%\ ^{239}Pu$$

24.52 ^{120}Q，^{119}R和^{120}R为元素 Q 和 R 的稳定核素。当用慢中子轰击 Q 时，生成放射性的 Q，其发生 β 衰变生成 R，半衰期为 3h，而 R 也发生半衰期为 11d 的 β 衰变。当用氘核轰击 Q 时，发现产生的有半衰期为 11d 的放射性物质而没有半衰期为 3h 的放射性物质。当用快中子轰击 R 时，产物中有放射性的 R（半衰期为 11d）和 Q（半衰期为 2 年），而发生 β 衰变后的产物不具有放射性。则估算下列各物质的质量数：(a)半衰期为 3h 的 Q，(b)半衰期为 11d 的 R，(c)半衰期为 2 年的 Q。另外写出反应式：(d)慢中子轰击 Q，(e)氘核轰击 Q，(f)快中子轰击 R。

解 (a) 121　(b) 121　(c) 119　(d) $^{120}Q(n,\gamma)^{121}Q$　(e) $^{120}Q(d,n)^{121}R$

(f) $^{119}R(n,p)^{119}Q\longrightarrow{}^{119}R+{}_{-1}\beta$

24.53 原子量为 35.453u 的氯是 75.53%^{35}Cl和 24.47%^{37}Cl（其原子质量分别为 34.96885u 和 36.96590u）的混合物。如以^{36}Cl（其原子质量和半衰期分别为 35.9787u 和 3.1×10^5 年）代替天然氯中的^{37}Cl，假设此混合同位素的原子量不变，则求此"天然"氯样品的比放射性。

解 已知氯的原子量=35.453u，设% $^{35}Cl=x$，则% $^{36}Cl=100-x$

$$\frac{x(34.96885)+(100-x)(35.9787)}{100}=35.453\quad x=52.1\%\ ^{35}Cl$$

每克样品中含有 0.479g ^{36}Cl，则

$$(0.479g\ ^{36}Cl)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{个原子}}{35.9787g}\right)=8.01\times10^{21}\text{ 个原子}$$

$$A=\lambda N=\left(\frac{0.693}{3.1\times10^5 y}\right)(8.01\times10^{21})=1.79\times10^{16}dis/y$$

$$\left(\frac{1.79\times10^{16}dis}{y}\right)\left(\frac{1y}{365d}\right)\left(\frac{1d}{24h}\right)\left(\frac{1h}{3600s}\right)=5.68\times10^8 dis/s$$

24.54 已知^{239}Pu的半衰期为 24 400 年，衰变速率为 5.24MeV/dis。则求 1.00g 此^{239}Pu样品一天中所释放出的能量为多少（分别以 MeV 和 kJ 表示）？

解 $(1.00g\ ^{239}Pu)\left(\frac{1.00mol}{239g}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{个原子}}{mol}\right)=2.52\times10^{21}$个原子

$$A=\lambda N=\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)N=\frac{0.693}{(24\ 400y)(365d/y)}(2.52\times10^{21}\text{个原子})=1.96\times10^{14}dis/d$$

$$能量=(1.96\times10^{14}\,dis/d)(5.24MeV/dis)=1.03\times10^{15}MeV/d$$

参照 24.2 题可得：$能量=(1.03\times10^{15}MeV/d)(1.6\times10^{-16}kJ/MeV)=0.165kJ/d$

24.55 已知^{212}Pb的半衰期为 10.6h，其子元素^{212}Bi的半衰期为 60.5min。则求在新分离的^{212}Pb中其子元素达到最大放射性时需多少时间？

解答

$$t_{max}=\left(\frac{2.30}{\lambda_d-\lambda_p}\right)\left(\log\frac{\lambda_d}{\lambda_p}\right)$$

$$\lambda_d=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{60.5min}=0.01145/min$$

$$\lambda_p=\frac{0.693}{(10.6)(60.0)min}=0.00109/min$$

$$t_{max}=\left(\frac{2.30}{(0.01145-0.00109)/min}\right)\left(\log\frac{0.01145}{0.00109}\right)=227min=3.78h$$

24.56 ^{227}Ac放射性衰变的半衰期为 21.8y，此衰变为两个平行的反应，产物分别为^{227}Th和^{223}Fr，且其所占的百分比分别为 1.2%和 98.8%。则这两个反应的速率常数(y^{-1})分别为多少？

解答 可由半衰期求出 Ac 衰变反应的速率常数

$$k_{Ac}=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{21.8y}=3.18\times10^{-2}y^{-1}$$

总的速率常数等于两个平行反应的速率常数之和，即$k_{Ac}=k_{Th}+k_{Fr}$。而各产物所占的百分比等于其速率常数与总的速率常数之比，则：

$$k_{Th}=(\text{Th 的百分比})\times k_{Ac}=(0.012)(3.18\times10^{-2}y^{-1})=3.18\times10^{-4}y^{-1}$$

$$k_{Fr}=(\text{Fr 的百分比})\times k_{Ac}=(0.988)(3.18\times10^{-2}y^{-1})=3.14\times10^{-2}y^{-1}$$

24.57 假设各样品均刚从其衰变产物中分离，则含有 1.00mCi 下列各物质的样品的质量为多少？(a)$^{131}I(t_{1/2}=8.08$ 天)　(b)^{238}U　(c)$^{140}_{56}Ba$

解答 (a) $\lambda=\dfrac{0.693}{(8.08d)(24h/d)(3600s/h)}=9.93\times10^{-7}s^{-1}$

$$A=\lambda N\quad N=\frac{A}{\lambda}=\left(\frac{3.7\times10^{7}s^{-1}}{9.93\times10^{-7}s^{-1}}\right)=3.73\times10^{13}$$

$$(3.73\times10^{13}\text{个原子})\left(\frac{1mol}{6.02\times10^{23}\text{个原子}}\right)\left(\frac{131g}{mol}\right)=8.1\times10^{-9}g$$

(b) $\lambda=\dfrac{0.693}{(4.5\times10^{9}y)[(365)(24)(3600)s/y]}=4.88\times10^{-18}s^{-1}$

$$N=\frac{3.7\times10^{7}s^{-1}}{4.88\times10^{-18}s^{-1}}=7.58\times10^{24}\text{个原子}$$

$$(7.58\times10^{24}\text{个原子})\left(\frac{1mol}{6.02\times10^{23}\text{个原子}}\right)\left(\frac{238g}{mol}\right)=3.0kg$$

(c) $\lambda=\dfrac{0.693}{(12.5d)(24h/d)(3600s/h)}=6.42\times10^{-7}s^{-1}$

$$N=\frac{3.7\times10^{7}s^{-1}}{6.42\times10^{-7}s^{-1}}=5.77\times10^{13}$$

$$(5.77\times10^{13}\text{个原子})\left(\frac{1mol}{6.02\times10^{23}\text{个原子}}\right)\left(\frac{140g}{mol}\right)=1.3\times10^{-8}g$$

24.58 已知钾的原子量为 39.102u，其中^{39}K(原子量＝38.96371u)，^{40}K(原子量＝40.0u，$t_{1/2}=1.3109y$)和^{41}K(原子量＝40.96184u)的原子个数百分含量分别为 93.10%，0.0118%和 6.88%。试估算自然界中钾的比放射性是多少？

解答 比放射性是指单位质量(克)的物质的放射性。在 1g 天然钾中含有$1.18\times10^{-4}g$放射性的^{40}K和其他没有放射性的同位素，则

$$A=\lambda N=\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)\left(\frac{1.18\times10^{-4}g}{(40.0g)/(6.02\times10^{23}\text{个核})}\right)$$

$$=\frac{(0.693)(1.18\times10^{-4})(6.02\times10^{23})}{(1.3\times10^{9}y)(40.0)}=9.47\times10^{8}y^{-1}=3.00\times10^{1}s^{-1}$$

24.59 一纯的放射性化学物质在下午 1：35 时的衰变速率为 4280counts/min，在下午 4：55

时其衰变速率只有 1070counts/min。已知衰变速率与样品中的放射性原子数目成正比，则此物质的半衰期是多少？

解

$$(2.303)\left(\log\frac{[A]}{[A]_0}\right)=-kt=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t$$

$$(2.303)\left(\log\frac{1070}{4280}\right)=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)(200\text{min})\quad t_{1/2}=100\text{min}$$

另外我们知道样品衰变到放射性为原来的 1/4 时，需要两个半衰期长的时间。又因为两个半衰期为 200min，则一个半衰期为 100min。

24.60 一用于怀表中的原子电池是由 ^{147}Pm 释放出的 β 粒子提供能量的。已知 ^{147}Pm 的半衰期为 2.62y，则此电池的衰变速率为初始值的 10%时需多长时间？

解

$$(2.303)(\log 0.10)=-\left(\frac{0.693}{2.62\text{y}}\right)t\qquad t=8.7\text{y}$$

24.61 已知 ^{14}C 的半衰期为 5730y，则(a)一存放了 11 460y 的 $CaCO_3$ 样品中 ^{14}C 为初始量的百分之多少？(b)13 000y 后 ^{14}C 还剩余百分之多少？

解 (a)因为 11 460y 为两个半衰期的时间，所以 ^{14}C 的剩余量为 25%。

(b) $(2.303)(\log f)=-\left(\frac{0.693}{5730\text{y}}\right)(13\,000\text{y})=-1.57\qquad f=0.208$

24.62 1979 年考古发掘者在一洞穴中发现一认为是古代居住者烧饭时所遗留的火堆，从中取出 100mg 纯碳样品，发现其放射性衰变的速率为 0.25counts/min。而每克从刚砍下来的树上取下的碳的放射性衰变速率为 15.3counts/min，则此木炭是从距今多少年的树上取下的？使用 24.61 题中的数据，且假定树被砍倒后其所含的 ^{14}C 保持不变。

解

$$15.3\text{g}=(1.53)/(100\text{mg})$$

$$(2.303)\left(\log\frac{0.25}{1.53}\right)=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t\quad -1.81=-\left(\frac{0.693}{5730\text{y}}\right)t\quad t=15\,000\text{y}$$

可见其距今有 15 000y。

24.63 自然界的铷矿中都含有由 ^{87}Rb 发生衰变而产生的 ^{87}Sr，其中每有 1000 个 ^{87}Rb 原子就含有 278 个 ^{87}Sr 原子。一铷含量为 0.85%的矿中锶的含量为 0.0089%，假设所有的锶都是由 ^{87}Rb 衰变产生的，则估算此矿的年龄是多少。已知 ^{87}Rb 的半衰期为 4.7×10^{10}y。

解 ^{87}Rb 和 ^{87}Sr 的质量很接近，则其质量比约等于其物质的量之比。

矿中含有

$$(0.85\%\text{Rb})\left(\frac{278\,^{87}\text{Rb}}{1000\text{Rb}}\right)=0.236\%\,^{87}\text{Rb}$$

^{87}Rb 的初始百分含量为

$$0.236\%+0.0089\%=0.245\%\,^{87}\text{Rb}$$

则 ^{87}Rb 剩余的百分比为

$$\frac{0.236}{0.245}=0.963$$

$$(2.303)(\log 0.963)=-\left(\frac{0.693}{4.7\times10^{10}\text{y}}\right)t\qquad t=2.5\times10^{9}\text{y}$$

24.64 最初时认为自然界中不存在铀后元素，因为它们的半衰期非常短，后来在天然矿中发现了 ^{244}Pu，其半衰期为 8.3×10^{7}y。如果此元素比其任一放射性前元素更稳定，即自从矿形成后其含量变化不大。那么当此矿的年龄为 5×10^{9}y 时，^{244}Pu 的含量为初始含量的百分之几？

解

$$(2.303)(\log f)=-\left(\frac{0.693}{8.3\times10^{7}\text{y}}\right)(5\times10^{9}\text{y})=-41.75\qquad f=10^{-18}$$

24.65 在使用核武器前，海水中可溶碳酸盐中 ^{14}C 的比放射性为 16dis/min。据估计在这些碳酸盐中碳的含量为 4.5×10^{16}kg，则在海水的碳酸盐中含有多少 MCi 的 ^{14}C？

解 $(4.5\times10^{16}\,\text{kgC})\left(\frac{16\text{dis/min}}{10^{-3}\text{kgC}}\right)\left(\frac{1\text{min}}{60\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{Ci}}{3.7\times10^{10}\,\text{dis/s}}\right)=3.2\times10^{8}\,\text{Ci}=320\text{MCi}$

24.66 如果一粒子检测仪的检测限为 0.002dis/s · g,则此检测仪能检测的 1g 质量数为 200 左右的核素的最大半衰期为多少?

解 $A=\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)N$

$$t_{1/2}=\left(\frac{0.693}{A}\right)N=\left(\frac{0.693}{0.002\text{s}^{-1}}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{个原子/mol}}{200\text{g/mol}}\right)=1\times10^{24}\text{s}$$

$$=(1\times10^{24}\text{s})\left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{d}}{24\text{h}}\right)\left(\frac{1\text{y}}{365\text{d}}\right)=3\times10^{16}\text{y}$$

24.67 求一从回旋加速器中分离出来的核素的半衰期为多少?已知其 Geiger-Müller 计数器的读数为

时间/h	计数/min	时间/h	计数/min
0	4000	16	1660
2	3660	24	1070
4	3200	40	450
8	2570	60	150

解 见图 24.1,斜率$=\frac{3.375-2.420}{(10.0-50.0)\text{h}}=-0.0239\text{h}^{-1}$

$$\text{斜率}=-\frac{\lambda}{2.30}=-\frac{0.693}{2.30t_{1/2}}=-\frac{0.301}{t_{1/2}}=-0.0239\text{h}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{-0.301}{-0.0239\text{h}^{-1}}=12.6\text{h}$$

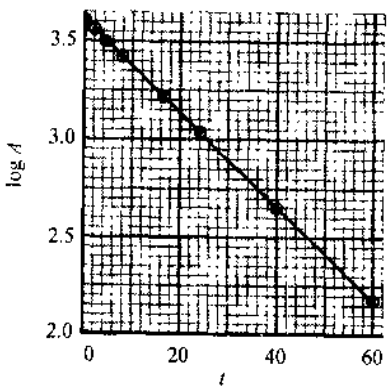


图 24.1

24.68 求一从回旋加速器中分离出来的核素的半衰期为多少?已知其 Geiger-Müller 计数器的读数为

时间/min	计数/s	时间/min	计数/s
0.0	300	10.0	66.0
2.5	206	12.0	48.9
5.0	141	15.0	31.2
7.5	96.6	20.0	14.7

解 因为在半衰期时放射性为初始值的一半,也即 150counts/s,所以 $\log A=\log 150=2.176$。从图 24.2 中可以看出 $t_{1/2}$ 为 4.6min(此解法与题 24.67 中的解法相比更精确)。

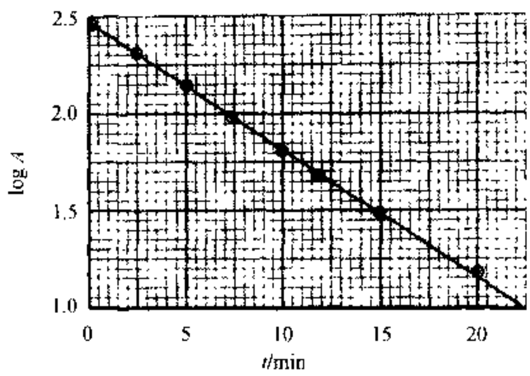


图 24.2

24.3 结合能

24.69 当一^{238}U 核自发地发生衰变时其生成^{234}Th 核和 α 粒子(^{4}He)，试解释为什么在此过程中质量的变化量等于^{238}U 的原子质量减去^{234}Th 和^{4}He 的原子质量之和。

解答 质量的变化量$=m_{\text{u原子}}-m_{\text{He原子}}-m_{\text{Th原子}}$

$$=[m_{\text{u原子核}}+92m_e]-[m_{\text{He原子核}}+2m_e]-[m_{\text{Th原子核}}+90m_e]$$

$$=m_{\text{u原子核}}-m_{\text{He原子核}}-m_{\text{Th原子核}}$$

(由于存在电子的结合能，中性原子的静质量与原子核和电子的静质量之和的差值非常小。)

24.70 要使$^{4}_{2}$He 裂变成 2 个质子和 2 个中子，则需加入多少能量？

解答 需加入的能量等价于 0.0304u，见 24.2 题，则 $E=(0.0304\text{u})(932\text{MeV/u})=28.3\text{MeV}$

24.71 参考上题，求要使 1mol 氦原子裂变成质子和中子时需加入多少能量？

解答 $E=(28.3\text{MeV/原子})(6.02\times10^{23}\text{个原子/mol})(1.6\times10^{-13}\text{J/MeV})$

$=272.5\times10^{10}\text{J/mol}$

$=2725\text{GJ/mol}$

24.72 已知红色巨星(其温度比太阳低)的能量来源于反应：$^{9}_{4}\text{Be}+^{1}_{1}\text{H}\longrightarrow^{6}_{3}\text{Li}+^{4}_{2}\text{He}+$能量，则由核素的质量[^{9}Be(9.01504)和^{6}Li(6.01702)]求此反应所释放的能量(MeV)，并与碳(30MeV)和太阳的氦—氢能(26.6MeV)相比较。

解答 产物与反应物的核素的质量分别为：

反应物：(6.01702u)+(4.0015u)=10.0185u

产　物：(9.01504u)+(1.00728u)=10.0223u

质量差=0.0038u　　$(0.0038\text{u})\left(\frac{932\text{MeV}}{\text{u}}\right)=3.5\text{MeV}$　(见 24.2 题。)

可见这一能量比碳(30MeV)和太阳的氦-氢能(26.6MeV)要低得多。

24.73 ^{12}C 的总能量及其核子的平均能量各为多少？

解答 虽然"结合能"是针对核子而言的，但用整个原子(核素)的质量作计算时更为方便，因为这些值在表中都有。如果设核素 X 的原子质量为 $M(X)$，则

$$M(\text{原子核})=M(X)-ZM(e^-) \tag{1}$$

X 的原子核是由 Z 个质子和 $A-Z$ 个中子构成的，所以其结合能为

$$\text{BE}=[ZM(p)+(A-Z)M(n)]-M(\text{原子核}) \tag{2}$$

把等式(1)分别用于核素 X 和质子，也即$^{1}_{1}$H 的原子核，再代入(2)式中，则得

$$\text{BE}=\{Z[M(^{1}_{1}\text{H})-1M(e^-)]+(A-Z)M(n)\}-[M(\text{X})-ZM(e^-)]$$

$$=\{ZM(^{1}_{1}\text{H})+(A-Z)M(n)\}-M(\text{X})$$

换句话说，可用原子(核素)的质量代替原子核的质量来求结合能。实际上，原子的总质量可用于除 β^+ 过程(正负电子间的湮灭反应)外的所有类型的核反应中。

^{12}C 的有关数据见表 24.1 和 24.2。

表 24.2

粒子	符号	质量/u	电荷/e
质子	p	1.0072765	+1
中子	n	1.0086650	0
电子	$e^-, \beta^-, {}_{-1}\beta$	0.0005486	−1
正电子	$e^+, \beta^+, {}_{+1}\beta$	0.0005486	+1

6 个^{1}H原子的质量=6(1.00783)=6.0470u

6 个中子的质量=6(1.00867)=6.0520u

各构成粒子的总质量=12.0990u

^{12}C 的质量=12.0000u

^{12}C 形成过程中的质量损失=0.0990u　　结合能=(932MeV)(0.0990u)=92.3MeV

因为总共有 12 个核子，所以平均每个核子的结合能为(92.3MeV)/12=7.69MeV。

24.74　估算^{7}Li(p,n)^{7}Be 反应中所释放的 Q。

解　先求出反应前后的质量变化量

反应物：		产物：	
${}^7_3$Li	7.01600	${}^1_0n$	1.00867
${}^1_1$H	1.00783	${}^7_4$Be	7.01693
	8.02383		8.02560

质量的增加量=8.02560−8.02383=0.00177u

则必消耗一定的净能量，其等于(932)(0.00177)MeV，也即 1.65MeV；因此 $Q=-1.65$MeV。

24.75　已知^{3}He(n,p)^{3}H反应中所释放的 Q 为 0.76MeV，则^{3}He的原子核质量为多少？

解　反应式为：${}^3_2\text{He}+{}^1_0n \longrightarrow {}^1_1\text{H}+{}^3_1\text{H}$。已知在此过程中损失的质量为 0.76/932=0.00082u。而前后的质量之差与所损失的质量相等，则

反应物：		产物：	
^{3}He	x	^{1}H	1.00783
${}^1_0n$	1.00867	^{3}H	3.01605
	x+1.00867		4.02388

(x+1.00867)−4.02388=0.00082　即　x=3.01603u

24.76　求^{6}He衰变释放出的 β 粒子的最大动能为多少？假设在此衰变过程中没有其他的粒子产生。

解　此过程为：${}^6_2\text{He} \longrightarrow {}^6_3\text{Li}+\beta$。要求质量的变化量只需考虑^{6}He和^{6}Li的原子总质量。

^{6}He 的原子质量=6.01889u　^{6}Li 的原子质量=6.01512u　减少的质量=0.00377u

能量=(932)(0.00377)=3.51MeV

则 β^- 粒子的最大动能为 3.51MeV。

24.77　^{13}N 发生 β^+ 衰变，已知其 β^+ 粒子的最大动能为 1.20MeV，则^{13}N 的原子核质量为多少？

解　反应式为：${}^{13}_7\text{N} \longrightarrow {}^{13}_6\text{C}+\beta^+$。同前面 24.73 题一样，

$$\begin{aligned}\text{质量差} &= [M(^{13}\text{N原子核})]-[M(^{13}\text{C原子核})]-M(e)\\ &=[M(^{13}\text{N})-7M(e)]-[M(^{13}\text{C})-6M(e)]-M(e)\\ &=M(^{13}\text{N})-M(^{13}\text{C})-2M(e)\\ &=M(^{13}\text{N})-13.00355-2(0.00055)\\ &=M(^{13}\text{N})-13.00445\end{aligned}$$

又质量差等于 β^+ 粒子的最大动能，

$$\frac{1.20\text{MeV}}{932\text{MeV/u}}=0.00129\text{u}$$

则　$$0.00129=M(^{13}\text{N})-13.00445 \quad \text{或} \quad M(^{13}\text{N})=13.00574\text{u}$$

24.78　^{7}Li 和^{7}Be 的质量数均为 7，则二者中谁最稳定？不稳定的那个如何衰变成稳定的那个？

解　表 2.1 表明^{7}Be比^{7}Li的质量大，所以其能自发地衰变成${}^7_3$Li，而相反的过程不可能发生。有

两种衰变过程(释放β^+粒子和K吸收)使原子核的Z减少一个而质量数不变。

假设此过程是释放β^+粒子的过程：${}^7_4Be \longrightarrow \beta^+ + {}^7_3Li$，见24.77题所示只有当母核素的质量超过子核素质量至少为电子质量的2倍($2\times0.00055u=0.00110u$)时才会释放出一个正电子。而此题中母核素与子核素的实际质量差为$7.01693-7.01600=0.00093u$，所以可知其不会释放出一个正电子，由此可以推断出${}^7Be$发生的是K吸收。

注意我们曾预测只有${}^7Be$通过K吸收衰变成${}^7Li$，并没有谈到这一过程的速率问题。经测试这一过程的半衰期为53d。

24.79 ${}^6Li^2H$是一种潜在的核燃料，其反应式为：${}^6_3Li + {}^2_1H \longrightarrow 2{}^4_2He$。试估算每天消耗1.00g ${}^6Li^2H$能产生多少能量？假设此过程的效率为100%。

解 先求出此反应中的质量改变值。

${}^6_3Li$的质量$=6.01512u$　${}^2_1H$的质量$=2.01410u$　反应物的总质量$=8.02922u$

产物的总质量$=2(4.00260u)=8.00520u$　　减少的质量$=0.02402u$

单个原子反应产物的能量$=(0.02402u)(932\times10^6eV/u)(1.602\times10^{-19}J/eV)=3.59\times10^{-12}J$

1mol LiH反应产生的能量$=(3.59\times10^{-12}J)(6.02\times10^{23}mol^{-1})=2.16\times10^{12}J/mol$

$$1g\ LiH反应产生的能量=\frac{(2.16\times10^{12}J/mol)(8.02g/mol)}{(24h)(3.6\times10^3s/h)}=3.11\times10^6W/g=3.11MW/g$$

24.80 ${}^{55}Mn$是最稳定的核素之一，其原子核的质量为54.938u，问其总能量和各核子的平均能量分别为多少？

解 ${}^{55}_{25}Mn$：25个质子+25个电子　　$25(1.00783u)=25.19575u$

30个中子　　$30(1.00867u)=30.26010u$

则(见题24.2。)

$$BE=(0.518u)(931.5MeV/u)=483MeV \qquad \frac{BE}{中子}=\frac{483MeV}{55个中子}=8.78MeV/中子$$

24.81 在下列各聚变反应中所释放出的能量分别为多少？

(a) ${}^1_1H + {}^7_3Li \longrightarrow 2{}^4_2He$　　(b) ${}^3_1H + {}^2_1H \longrightarrow {}^4_2He + {}^1_0n$

解 (a) ${}^1_1H$的质量$=1.00783u$　　${}^7_3Li$的质量$=7.01600u$　　总量$=8.02383u$

$2{}^4_2He$的质量$=8.00520u$　损失的质量$=0.01863u$

$Q=(0.01863u)(931.5MeV/u)=17.4MeV$

(b)

${}^3_1H$	3.01605u	${}^4_2He$	4.00260u
${}^2_1H$	2.01410u	${}^1_0n$	1.00866u
总量	5.03015u	总量	5.01126u
减	5.01126u		
损失的	0.01889u		

$Q=(0.01889u)(931.5MeV/u)=17.6MeV$

24.82 人们认为${}^{14}C$是由大气层顶部的${}^{14}N$发生(n,p)过程产生的，则求此反应中所释放的Q为多少？

解 ${}^{14}_7N + {}^1_0n \longrightarrow {}^1_1H + {}^{14}_6C$

${}^{14}N$	14.00307u	${}^1H$	1.00783u
${}^1_0n$	1.008665u	${}^{14}C$	14.00324u
总	15.01174u	总	15.01107u
减	15.01107u		
损失	0.00067u		

$Q=(0.00067u)(931.5MeV/u)=0.62MeV$

24.83 在用慢中子轰击下发生的反应${}^{32}S(n,\gamma){}^{33}S$中有$\gamma$粒子产生，同时释放出8.65 MeV的能量。则${}^{33}S$的原子核质量为多少？

解 ${}^{32}S$的质量$=31.97207u$　${}^1_0n$的质量$=1.00866u$　总的质量$=32.98073u$

$$(8.65MeV)\left(\frac{1u}{931.5MeV}\right)=0.00929u \quad (32.98073u)-(0.00929u)=32.97144u$$

(假设总的结合能之差在γ粒子里。)

24.84 如果β^+和β^-相互碰撞发生湮灭，其质量转变成两个能量相等的γ射线，则每个γ的

能量为多少 MeV?

解 每个粒子产生一个射 γ 线，则：$(0.0005486u)(931.5MeV/u)=0.511MeV$

24.85 已知 1mol 乙烯燃烧时其 $\Delta E=-1.4\times10^3$kJ，则在此反应中每氧化一分子乙烯质量减少的量为多少？

解 $\Delta m=\frac{\Delta E}{c^2}=\frac{(-1.4\times10^6 J/mol)(N_A^{-1} mol/mol 分子)}{(2.998\times10^8 m/s)^2}(10^3 N_A u/kg)=-1.6\times10^{-8}u$

（可见这一质量变化与分子的质量相比很小，所以在整个化学反应中通常不予考虑。）

24.86 太阳能是由一系列核反应产生的，其总的结果为 4 个氢原子转变为 1 个氦原子。则在此过程中每生成一个氦原子释放出多少能量？

解 4^1H: $4(1.00783u)=4.03132u$　^4He　$4.00260u$　质量差$=0.02872u$

$$(0.02872u)(931.5MeV/u)=26.8MeV$$

［注意：如果^4He 与 4 ^1H的质量差存在于粒子（正电子和电子）中，则在计算中必须包括其静质量。］

24.87 曾有人提议用核裂变反应：$2_1^2H\longrightarrow{}_1^3H+{}_1^1H$+能量来为工业生产提供电能。如果要使每天的输出功率为 50MW 且此反应的效率为 30%，则每天需消耗多少克的氘燃料？

解 ^3H: 3.01605u　^1H: 1.00783u　总质量$=4.02388u$

2^2H: $(2)(2.01410u)=4.02820u$　损失的质量$=(4.02820-4.02388)u=0.00432u$

$$(0.00432u)\left(\frac{1kg}{6.02\times10^{26}u}\right)(2.998\times10^8 m/s)^2=6.45\times10^{-13}J$$

$$\left(\frac{6.45\times10^{-13}J}{2 个原子}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}个原子}{mol}\right)=1.94\times10^{11}J/mol\ ^2H$$

效率为 30%表明只有 5.82×10^{10}J/mol 的 ^2H 得到使用，则

$$50MW=50\times10^6W=\left(\frac{50\times10^6J}{s}\right)\left(\frac{3600s}{h}\right)\left(\frac{24h}{d}\right)\left(\frac{1mol}{5.82\times10^{10}J}\right)=74.4mol/d$$

$$\left(\frac{74.4mol}{d}\right)\left(\frac{2.0g}{mol}\right)=149g\ ^2H/d$$

24.88 1.0Ci ^{14}C 发生 β^- 衰变时每小时能释放出多少的热量？假设能量没有损失。

解 $1.0Ci=3.7\times10^{10}dis/s$　${}_6^{14}C\longrightarrow{}_{-1}^{0}\beta+{}_7^{14}N$

^{14}C: 14.00324u　^{14}N: 14.00307u　$\Delta m=0.00017u$

对于每一个原子：

$$\Delta E=(\Delta m)c^2=(0.00017u)\left(\frac{1kg}{6.02\times10^{26}u}\right)\left(\frac{3.00\times10^8m}{s}\right)^2=2.5\times10^{-14}J$$

总的热量：

$$(3.7\times10^{10}dis/s)\left(\frac{3600s}{h}\right)\left(\frac{2.5\times10^{-14}J}{dis}\right)=3J/h$$

24.4 原子核的截面

表 24.3　低能量中子的截面

核素	同位素丰度	截面/b[1]	产物的半衰期	核素	同位素丰度	截面/b[1]	产物的半衰期
${}_5^{10}B$	19	3.99×10^3	稳定	${}_{47}^{109}Ag$	48.65	1.10×10^2	24s
${}_{11}^{23}Na$	100	5.6×10^{-1}	2.27min	${}_{48}^{113}Cd$	12.26	1.95×10^4	稳定
${}_{15}^{31}P$	100	2.3×10^{-1}	14.3d	${}_{48}Cd$	全部同位素	2.4×10^3	
${}_{25}^{55}Mn$	100	1.34×10^1	2.6h	${}_{49}^{115}In$	95.8	1.45×10^2	54min
${}_{47}^{107}Ag$	51.35	4.4×10^1	2.3min	${}_{79}^{197}Au$	100	9.8×10^1	2.7d

1) 1 b=10^{-24}cm^2

24.89 求截面为 1.0b 的一核素的有效中子捕获半径。

解 $1.0b=1.0\times10^{-24}cm^2$

已知圆的面积为 $A=\pi r^2$，则 $r=\sqrt{A/\pi}=\sqrt{(1.0\times10^{-24}\,cm^2)/3.14}=5.6\times10^{-13}\,cm$

24.90 在中子流为 1.0×10^{13} 个/cm² · s 的反应堆中有一含 1.00mg 锰的靶，则求形成 $^{56}_{25}Mn$ ($t_{1/2}=2.6h$)5.2h 后其放射性为多少？辐射 520h 后其放射性为多少？已知 $^{55}_{25}Mn$ 的同位素丰度为 100%，且其 $\sigma=13.4b$。

解

$$\lambda_{产物}=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{2.6h}=0.267/h$$

$$A_{产物}=N_t\sigma f(1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30})$$

5.2h 后

$$N_t=\left(\frac{1.00\times10^{-3}g}{55.0g/mol}\right)(6.02\times10^{23}\text{ 个原子 /mol})=1.09\times10^{19}\text{ 个原子}$$

$$A_{产物}=(1.09\times10^{19})(13.4\times10^{-24})(1.00\times10^{13})(1-10^{-(0.267\,h)(5.2h)/2.30})$$
$$=(1.46\times10^{9})(1-0.25)=1.1\times10^{9}\,dis/s$$

520h 后，其饱和放射性为 1.46×10^9 dis/s。

24.91 反应 $^{127}_{53}I(n,\gamma)^{128}_{53}I$ 的截面为 6.3b，^{128}I 的半衰期为 25min。如果把 12.7g 纯 ^{127}I 放入到一中子流为 2.0×10^5 个/cm² · s 的反应堆中轰击 25min，则当轰击停止 100min 后此样品中 ^{128}I 的放射性为多少？

解

$$A_{产物}=N_t\sigma f(1-10^{-\lambda_{prod}t/2.30})$$

要求此方程，须用到 t 和 λ 的单位(其互为倒数)，σ 和 f 的单位中必须包含面积的单位(其也互为倒数)，则

$$N_t=(12.7g)\left(\frac{6.02\times10^{23}\,nuclei}{127g}\right)=6.02\times10^{22}\text{ 个核}$$

$$\sigma=6.3barns=6.3\times10^{-24}cm^2\quad f=(2.0\times10^5)/cm^2\cdot s$$

$$\lambda_{产物}=\frac{0.693}{25min}=0.0277min^{-1}\quad t=25min(t\text{ 为轰击时间})$$

$$1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30}=1-10^{-(0.0277/min)(25min)/2.30}=1-10^{-0.301}=1-0.500=0.500$$

则可得轰击刚停止时样品的放射性为

$$A=(6.02\times10^{22})(6.3\times10^{-24}cm)[(2.0\times10^5)/cm\cdot s](0.500)=3.79\times10^4 s^{-1}$$

^{128}I 的半衰期为 25min，则 100min 后：

$$(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\lambda t=-(0.0277min^{-1})(100min)=-2.77$$

$$\log\frac{A}{A_0}=-1.20\quad\frac{A}{A_0}=0.0625\quad A=(0.0625)(3.79\times10^4s^{-1})=2.4\times10^3s^{-1}$$

24.92 假设 ^{10}Be 的原子核为球形，则求其截面的面积，并把此结果与表 24.3 中中子的截面积相比较。说明要使中子被捕获是否必须采用正面碰撞？

解 由题 24.11 得

$$r\approx1.4A^{1/3}\times10^{-13}=(1.4)(10)^{1/3}\times10^{-13}=(1.4)(2.15)\times10^{-13}=3.0\times10^{-13}cm$$

则

$$\text{面积}=\pi r^2\approx2.9\times10^{-25}cm^2$$

表 24.3 中中子的截面积为 $3.99\times10^3b=3.99\times10^{-21}cm^2$，捕获中子时，$^{10}Be$ 表现出的截面积似乎要比其实际的几何截面积大得多，也即其不必采用正面碰撞。

24.93 (a)由表 24.3 中的数据计算 $^{113}_{48}Cd$ 原子的中子捕获半径。(b)把此半径与题 24.11 中的"几何半径"相比较。

解 (a) $\sigma=1.95\times10^4b=1.95\times10^{-20}cm^2=\pi r^2$

$$r=\sqrt{\sigma/\pi}=\sqrt{(1.95\times10^{-20}cm^2)/3.14}=7.88\times10^{-11}cm$$

(b) $r=1.4A^{1/3}\times10^{-13}cm=(1.4)(113)^{1/3}\times10^{-13}cm=6.8\times10^{-13}cm$

可见，实际半径约为中子捕获半径的 1/100(与题 24.92 相对照)。

24.94 把 7.00g 纯的 ^{127}I 样品放入到一中子流为 1.1×10^5 个/cm² · s 的反应堆中轰击 25min 后，其产物 ^{128}I 半衰期为 25min。当轰击停止 50min 后此样品的放射性为 9000dis/s，则反应 $^{127}I(n,\gamma)^{128}I$ 的截面为多少(以靶恩为单位)？

解　$A_{产物}=N_t\sigma f(1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30})$　$N_t=(7.00\text{g})\left(\dfrac{6.02\times10^{23}\text{个核}}{127\text{g}}\right)=3.32\times10^{22}$

$$f=1.1\times10^5/\text{cm}^2\cdot\text{s}\qquad \lambda_{产物}=\frac{0.693}{25\text{min}}=0.0277\text{min}^{-1}$$

$$(2.30)\left(\log\frac{A}{A_{产物}}\right)=-\lambda t=(2.30)\left(\log\frac{9000\text{s}^{-1}}{A_{产物}}\right)=-(0.0277\text{min}^{-1})(50\text{min})=-1.386$$

$$\frac{9000/\text{s}}{A_{产物}}=0.250\quad A_{产物}=\frac{9000\text{s}^{-1}}{0.250}=36\,000\text{s}^{-1}\quad \sigma=\frac{A_{产物}}{N_tf(1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30})}$$

$$1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30}=1-10^{-(0.0277\text{min}^{-1})(25\text{min})/2.30}=0.500$$

把此结果代入到原等式中可得

$$\sigma=\frac{36000\text{s}^{-1}}{(3.32\times10^{22})(1.1\times10^5/\text{cm}^2\cdot\text{s})(0.500)}=19.7\times10^{-24}\text{cm}^2=19.7\text{b}$$

24.95　用中子放射性的方法分析一大峡谷中岩石样的含金量。把 1.00g 此岩石样品用强度为 2.0×10^{12}个/$\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 的中子流辐射 2 个星期后，取出溶解然后加入一些不具有放射性的载体金，则金以硫化物的形式沉淀下来，经检测其中 ^{198}Au 的放射性为 50 dis/min(这与轰击的时间有关)。已知 ^{197}Au 的中子捕获截面为 98b，^{198}Au 的半衰期为 2.7d，则每克此岩石样中 Au 的质量为多少？

解　$A_{产物}=N_t\sigma f(1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30})=N_t\sigma f(1-10^{-(0.693/2.7\text{d})(14\text{d})/2.30})=N_t\sigma f(0.973)$

$$N_t=\frac{A_{产物}}{\sigma f(0.973)}=\frac{(50/\text{min})(1\text{min}/60\text{s})}{(98\times10^{-24}\text{cm}^2)(2.0\times10^{12}/\text{cm}^2\cdot\text{s})(0.973)}=4.4\times10^9$$

每克此岩石样中含金的质量为

$$(4.4\times10^9\text{ 个原子})\left(\frac{197\text{g}}{6.02\times10^{23}\text{ 个原子}}\right)=1.4\times10^{-12}\text{g}$$

24.96　要使 5.0g 纯 ^{31}P 原子核在轰击停止 100h 后 ^{32}P 的放射性为 1.00×10^3dis/min，则需把 ^{31}P 在 2.0×10^5 个/$\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 的中子流中轰击多长时间($t_{1/2}=14.3\text{d}$)？

解

$$(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\left(\frac{0.693}{t_{1/2}}\right)t=-\frac{(0.693)(100\text{h})}{(14.3\text{d})(24\text{h/d})}=-0.202$$

$$\frac{A}{A_0}=0.817\qquad A_0=\frac{A}{0.817}=1.00\times10^3/0.817=1.22\times10^3$$

当轰击结束时放射性必为 1.22×10^3counts/min，则

$$A_{产物}=N_t\sigma f(1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30})=1.22\times10^3\text{counts/min}$$

$$N_t=(5.0\text{g})\left(\frac{1\text{mol}}{31.0\text{g}}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\text{ 个原子}}{\text{mol}}\right)=9.7\times10^{22}\text{ 个原子}$$

$$\sigma=2.3\times10^{-1}\text{b}=2.3\times10^{-25}\text{cm}^2\quad f=2.0\times10^5/\text{cm}^2\cdot\text{s}$$

$$\lambda_{产物}=0.693/14.3\text{d}=0.0485/\text{d}$$

$$1-10^{-\lambda_{产物}t/2.30}=\frac{A_{产物}}{N_t\sigma f}=\frac{[(1.22\times10^3)/\text{min}][(1\text{min})/(60\text{s})]}{(9.7\times10^{22})(2.3\times10^{-25}\text{cm}^2)(2.0\times10^5\text{cm}^2/\text{s})}=4.6\times10^{-3}$$

$$10^{-\lambda_{产物}t/2.30}=0.9954\quad -\lambda_{产物}t/2.30=-2.00\times10^{-3}\quad \lambda_{产物}t=4.60\times10^{-3}$$

$$t=\frac{(4.60\times10^{-3})(14.3\text{d})}{0.693}=9.5\times10^{-2}\text{d}=2.3\text{h}$$

24.5 放射化学

24.97　在 50.00mL 含有未知浓度的锌离子的溶液中加入 10mL 含有 0.100μCi 的 $^{62}Zn^{2+}$ 溶液，然后把溶液稀释到 100mL。由其锌的一种沉淀物中可得到 0.2000g 放射性为 0.0823μCi 的固体锌，则原溶液中锌离子的浓度为多少？

解

$$\text{Zn(沉淀)的百分含量}={}^{62}\text{Zn(沉淀)的百分含量}=\frac{0.0823}{0.100}\times100\%=82.3\%$$

$$\text{Zn 的总质量}=\frac{0.2000\text{g}}{0.823}=0.243\text{g}$$

所加 $^{62}Zn^{2+}$ 的质量可忽略不计，则原样品中 Zn^{2+} 的质量为 0.243g，则

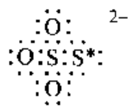
$$\frac{0.243\text{g}}{(65.37\text{g/mol})(0.05000\text{L})}=0.0744\text{mol/L Zn}^{2+}$$

24.98 当把放射性硫加入到硫化钠溶液中时，生成放射性的硫代硫酸盐，再加入 Ba^{2+} 时生成 BaS_2O_3 沉淀，把此沉淀过滤烘干后用酸处理，则得到固体硫、SO_2 气体和水，其中 SO_2 不具有放射性。写出相关的化学反应式，并由实验中的情况讨论 $S_2O_3^{2-}$ 的结构。

解 $\frac{1}{8}S_8^* + SO_3^{2-} \longrightarrow S^*SO_3^{2-}$ $(S_2O_3^{2-})$　　$Ba^{2+} + S^*SO_3^{2-} \longrightarrow BaS^*SO_3$

$$BaS^*SO_3 + 2H_3O^+ \longrightarrow SO_2 + \frac{1}{8}S_8^* + 3H_2O + Ba^{2+}$$

可见硫代硫酸根中的两个硫原子不是等价的，不能互换，其结构为



24.99 说明如何制备放射性化学纯 ${}^{62}_{30}Zn(t_{1/2}=9h)$。

解 一可行的方法是用 25MeV 的中子轰击铜靶：${}^{63}Cu(p,2n){}^{62}Zn$，产物中有放射性的 ${}^{62}Cu$ 和 ${}^{63}Zn$(半衰期为 38min)。其中 ${}^{63}Zn$ 在分离前就捕获电子而衰变成 ${}^{63}Cu$，产物铜可与铜靶分离。轰击 2h 后(这一时间可使 ${}^{63}Zn$ 发生衰变)，把铜靶溶于硝酸中，调节 pH 值到 3，则生成 CuS 沉淀。把沉淀过滤掉，然后把滤液煮沸浓缩并赶走其中的 H_2S。这时溶液中阳离子只有 ${}^{62}Zn^{2+}$ 和 H_3O^+，用铂电极进行电解，则在阴极就得到放射性的纯 ${}^{62}Zn$。

24.100 0.20mL 含有 1.0×10^{-7}Ci ${}^3_1H$ 的溶液被注入到一实验动物的血管里，过了足够长的时间后抽出 0.10mL 血液，发现其放射性为 20dis/min，则求此动物血液的总体积为多少？

解 注射样品的放射性为

$$(1.0\times10^{-7}\text{Ci})\left(\frac{3.7\times10^{10}\text{dis/s}}{\text{Ci}}\right)=3.7\times10^{3}\text{dis/s}$$

所抽出血液的放射性为　$(20\text{dis/min})(1\text{min}/60\text{s})=0.33\text{dis/s}$

血液的总放射性等于所注射样品的放射性，而所抽出血液的放射性与血液的总放射性之比等于其体积比，设血液的总体积为 V，则

$$\frac{3.7\times10^{3}\text{dis/s}}{0.33\text{dis/s}}=\frac{V+0.20\text{mL}}{0.10\text{mL}}\qquad V=1.1\times10^{3}\text{mL}=1.1\text{L}$$

24.101 将某 ${}^{131}_{53}I$ 离子的样品与稳定碘离子一起给一患者服用，4.00d 后测得甲状腺中碘的放射性为初始值的 67.7%。则有质量为多少的稳定碘离子进入患者的甲状腺中？此实验的诊断值为多少？

解 4.00d 后患者体内的总放射性可由 ${}^{131}_{53}I$ 的半衰期(见表 24.1)求得

$$(2.30)\left(\log\frac{A}{A_0}\right)=-\frac{0.693}{t_{1/2}}t=-\left(\frac{0.693}{8.0\text{d}}\right)(4.00\text{d})=-0.3465\quad \frac{A}{A_0}=0.707$$

可见总的放射性为初始放射性的 70.7%，因为甲状腺中的放射性为 67.7%，所以甲状腺中放射性碘为全身含量的 67.7/70.7，而稳定碘的也与此相同，则

$$\left(\frac{67.7}{70.7}\right)(100\%)=95.8\%$$

第25章 非 金 属

25.1 综述

25.1 说出三种能够鉴别金属与非金属的方法。

解答 鉴别方法有：(a)诸如金属的光泽、导热和较大的密度等物理性质；(b)导电性；(c)还原性(一般非金属元素能被还原成负的价态，而金属元素则不行)。

25.2 写出新制备的氧化铝分别与 HCl 和 NaOH 反应的方程式。

解答

$$Al_2O_3+6HCl \longrightarrow 2Al^{3+}+6Cl^-+3H_2O$$

$$Al_2O_3+2NaOH+3H_2O \longrightarrow 2Na^++2Al(OH)_4^-$$

25.3 把下列各氧化物按强酸性，弱酸性，中性，两性，弱碱性，强碱性分类：(a) SnO_2 (b)SnO (c)CO (d)PbO (e)MnO_2 (f)RaO (g)N_2O (h)FeO (i)Ag_2O (j)OsO_4 (k)Al_2O_3 (l)Fe_2O_3 (m)CeO_2 (n)CO_2 (o)MgO (p)K_2O

解答 (a)两性 (b)两性 (c)中性 (d)弱碱性 (e)中性 (f)强碱性 (g)中性 (h)弱碱性 (i)强碱性 (j)弱酸性 (k)两性 (l)弱碱性 (m)强碱性 (n)弱酸性 (o)中强碱性 (p) 强碱性

25.4 找出下列各组物质中最强的和最弱的酸。(a) HBr, HF, H_2Te, H_2Se, H_3P, H_2O (b)$HClO$, HIO, H_3PO_3, H_2SO_3, H_3AsO_3

解答 (a)HBr 的酸性最强，PH_3 具有弱碱性，所以是最弱的酸。

(b)H_2SO_3 最靠周期表的右边且所含氧原子数最多，所以其酸性最强；$HClO$ 所含氧原子数最少且最靠周期表的上边，所以其酸性最弱。

25.5 在 0.10mol/L 的下列各盐的水溶液中，哪一个 pH 值大？(a)$NaNO_2$ 或 $NaAsO_2$ (b)NaF 或NaCN (c)Na_2SO_3 或 Na_2TeO_3 (d)NaOCl 或 NaOBr

解答 酸的酸性越强其共轭碱的碱性就越弱，元素越靠周期表的上部其含氧酸的酸性越强，由此可以推断出物质的 pH 值相对大小：(a)HNO_2 的酸性强些，所以 NO_2^- 的碱性弱些，即 AsO_2^- 的 pH 值大些。(b)HF 的酸性强些，所以 F^- 的碱性弱些，即 CN^- 的 pH 值大些。(c)H_2SO_3 的酸性强些，所以 SO_3^{2-} 的碱性弱些，即 TeO_3^{2-} 的 pH 值大些。(d)HOCl 的酸性强些，所以 OCl^- 的碱性弱些，即 OBr^- 的 pH 值大些。

25.6 从下列各物质中选出好的氧化剂、好的还原剂、好的干燥剂和强质子酸：H_2SO_3，HNO_3，P_4O_{10}，H_3PO_4，H_2S，H_2SO_4。

解答 好的氧化剂是：HNO_3 和 H_2SO_4；好的还原剂是：H_2S；好的干燥剂是：H_2SO_4 和 P_4O_{10}。

25.7 说明下列各用于含氧酸前的前缀的意思，并分别举一个例子。(a)meta(偏) (b)pyro(焦) (c)hypo(次) (d)per(过) (e) ortho(正)

解答 (a)偏酸与正酸相比每一个中心原子少一个水，但元素的氧化数相同。(b)焦酸与正酸相比每一个中心原子少半个水。(c)次酸比亚酸的氧化数低一个。(d)单位过酸比酸的氧化数高一个。(e)正酸中水分子的个数与中心元素的原子个数相当。分别举例为：(a)HPO_3 (b)$H_4P_2O_7$ (c)H_3PO_2 (d)$HClO_4$ (e)H_3PO_4

25.8 运用下列等式，求 1.0mol/L $NaHCO_3$ 溶液的 pH 值

$$[H_2CO_3]-[CO_3^{2-}]=[OH^-]-[H_3O^+]$$

解答 HCO_3^- 与水存在两种反应：

$$HCO_3^-+H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-}+H_3O^+ \qquad K_2=5\times10^{-11}$$

$$HCO_3^-+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+OH^- \qquad K_h=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.0\times10^{-14}}{3.5\times10^{-7}}=2.9\times10^{-8}$$

则：$[CO_3^{2-}]=\frac{K_2[HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$ $[OH^-]=\frac{K_w}{[H_3O^+]}$

$$[H_2CO_3]=\frac{K_w[HCO_3^-]}{K_1[OH^-]}=\frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_1} \qquad [H_3O^+]+[H_2CO_3]=[CO_3^{2-}]+[OH^-]$$

（最后一个等式是由含碳物质的物料和电荷平衡综合得到的。）

移项得：

$$[H_3O^+]=[CO_3^{2-}]+[OH^-]-[H_2CO_3]=\frac{K_2[HCO_3^-]}{[H_3O^+]}+\frac{K_w}{[H_3O^+]}-\frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_1}$$

$$[H_3O^+]^2=K_2[HCO_3^-]+K_w-[H_3O^+]^2[HCO_3^-]/K_1$$

$$[H_3O^+]^2\left(1+\frac{[HCO_3^-]}{K_1}\right)=K_2[HCO_3^-]+K_w \qquad [H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_2[HCO_3^-]+K_w}{1+[HCO_3^-]/K_1}}$$

已知溶液中$[HCO_3^-]\approx1.0$mol/L，

$$\left(1+\frac{[HCO_3^-]}{K_1}\right)\simeq\frac{[HCO_3^-]}{K_1} \quad 且 \quad K_2[HCO_3^-]+K_w\simeq K_2[HCO_3^-]$$

则 $$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_2[HCO_3^-]}{[HCO_3^-]/K_1}}=\sqrt{K_1K_2}$$

$$pH=-\log[H_3O^+]=-\frac{1}{2}(\log K_1+\log K_2)=\frac{1}{2}(pK_1+pK_2)=\frac{1}{2}(6.46+10.30)=8.38$$

可见在$[HCO_3^-]$较高时，溶液的 pH 值与 HCO_3^- 的浓度无关。

25.9 解释为什么分子式形如 $ZrH_{1.9}$的物质被看作是化合物而不是混合物呢？

解 因为尽管是非化学计量化合物，但其明确的组成和性质都与其单质不同。

25.2 卤素

25.10 写出用适当的卤素制备下列各物质的化学反应式：(a)$HClO_4$ (b)I_2O_5 (c)Cl_2O (d)ClO_2 (e)$KBrO_3$ (f)OF_2 (g)BrO_3 (h)Br_2O

解 (a) $3Cl_2+6NaOH\longrightarrow5NaCl+NaClO_3+3H_2O$

$4NaClO_3\xrightarrow{加热}NaCl+3NaClO_4$ $H_2SO_4+NaClO_4\xrightarrow{蒸馏}NaHSO_4+HClO_4$

(b) $I_2+6OH^-\longrightarrow5I^-+IO_3^-+3H_2O$

$IO_3^-+H^+\longrightarrow HIO_3$ $2HIO_3\xrightarrow{加热}I_2O_5+H_2O$

(c) $2Cl_2+HgO\longrightarrow Cl_2O+HgCl_2$

(d) $Cl_2+6OH^-\longrightarrow5Cl^-+ClO_3^-+3H_2O$

$2H^++2ClO_3^-+H_2C_2O_4\longrightarrow2ClO_2+2CO_2+2H_2O$

(e) $3Br_2+6KOH\longrightarrow5KBr+KBrO_3$

(f) $2F_2+2OH^-\longrightarrow2F^-+OF_2+H_2O$

(g) $\frac{1}{2}Br_2+O_3\xrightarrow{0℃}BrO_3$

(h) $2Br_2+HgO\longrightarrow Br_2O+HgBr_2$

25.11 对比人工制造费用与天然资源费用的大小，说明为什么在工业用酸中用硫酸比用盐酸便宜？

解 因为盐酸是用硫酸作为反应物之一制取的：$H_2SO_4+NaCl\longrightarrow HCl+NaHSO_4$，以盐酸的制取费用包括硫酸的制取费用，也即硫酸要比盐酸便宜。

25.12 写出在实验室中制备下列各物质的化学反应式。(a)HCl (b)HBr (c)HI (d)HIO_4

解 (a) $NaCl+H_2SO_4\longrightarrow HCl+NaHSO_4$

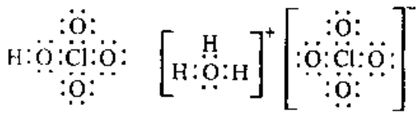
(b) $NaBr+H_3PO_4\longrightarrow HBr+NaH_2PO_4$ （H_2SO_4 的氧化性太强，能够使 Br^- 和 I^- 被氧化。）

(c) $PI_3+3H_2O\longrightarrow H_3PO_3+3HI$

(d) $IO_3^-+ClO^-+H_3O^++H_2O\longrightarrow H_5IO_6+Cl^-$ $H_5IO_6\xrightarrow{加热}HIO_4+2H_2O$

25.13　纯 $HClO_4$ 是一种不导电的液体，而当固体 $HClO_4 \cdot H_2O$ 熔化时其具有导电性。写出 $HClO_4$ 和 $HClO_4 \cdot H_2O$ 分子的可能点电子结构图，并说明在此例中氢键的重要性。

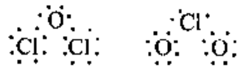
解



在 $HClO_4$ 分子中氢键是广泛存在的，而在 $HClO_4 \cdot H_2O$ 中，由于存在晶格能离子的位置是固定的，所以氢键不是广泛存在的。

25.14　解释为什么 Cl_2O 的键角小于 ClO_2 的键角，为什么在 Cl_2O 中 O—Cl 键要长些？

解



点电子结构图表明在 Cl_2O 的中心原子上有两对未成键的电子，其与氯原子构成形如四面体的结构。而在 ClO_2 的中心原子上只有三个未成键的电子，其排拆力小些，所以键角要大些。ClO_2 中 O—Cl 键短些是因为其与氯或氧原子上的未成对电子发生共振的结果。

25.15　把 HCl 和 HI 的下列各值列成表：(a)键能(卡)，(b)离子特性比，(c)偶极矩，(d)键长。并解释为什么 HI 比 HCl 的酸性强？

解

	(a)	(b)	(c)	(d)
HCl	103.2 kcal	12%	1.03 D	1.27 Å
HI	71 kcal	5%	0.38 D	1.61 Å

在所列出的这些性质中，只有 HI 的键能低些，这一因素是使 HI 比 HCl 的酸性强的主要原因，而别的因素都是使 HCl 比 HI 的酸性强。

25.16　画出 IF_3 的电子结构图，并说明为什么可能具有同样电子和分子结构的 I_4 分子并不存在。

解



IF_3 分子中碘原子上的电子呈三角双锥形结构，其中的两个平伏电子对为孤对电子。I_4 不稳定易于分解成两个 I_2 分子，可能是因为非中心碘原子的体积太大，而电负性又太低。

25.17　列出能够作为冷却剂的液体的特性。

解　蒸发焓高，沸点刚好比所需要的温度高一些，临界温度高，无毒，稳定和便宜。

25.18　由键能(D)及熵值说明为什么 Cl_2O 分子能够自动地分解为单质。

解

$$Cl_2O \longrightarrow Cl_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta H = 2D(Cl—O) - D(Cl-Cl) - \frac{1}{2}D(O_2) = 2(50kcal/mol) - (58kcal/mol) - \frac{1}{2}(119.2kcal/mol)$$
$$= -18kcal$$

如果自由能变为负值则此分解反应能够自发地进行。已知焓变为负值，因为分解后气体的物质的量增多则熵变为正值，由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知 ΔG 必为负值，也即反应能够自发地进行。

25.19　根据电子对间相互排斥和中心原子的杂化轨道理论说明下列各分子或离子的键角：(a)Cl_2O　(b)ClO_2　(c)Cl_2O_7　(d)I_3^-

解　(a) 4 个电子对构成的四面体结构使键角约等于 109.5°(正四面体的夹角)。(b)单个电子在中心原子的成键轨道和反键轨道间振动使分子中的键角比正四面体的夹角稍大一些。(c)可预计氯原子间成正四面体夹角，中心氧原子为 sp^3 杂化，其上的两个电子对与别的原子成键。(d) I_3^- 为直线型，其中心原子上的 5 个电子对成三角双锥形结构。两对成键电子对的排斥力比未成键电子对的小，所以其处于相互对顶的位置时最为稳定(与别的电子对间成 90°角)。

(a)，(b)，(c)中的中心原子都为 sp^3 杂化，(d)为 sp^3d 杂化。由上面的情况可知由杂化轨道和电子对互斥得到的分子几何结构相同。

25.20　氰离子常被认为是类卤化物离子，运用下面的例子说明这一理论：(a)氰分子 C_2N_2；

(b)氰分子与 OH^- 反应;(c)氰能形成共价化合物;(d)氰化氢的性质;(e)其他证据。

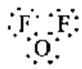
解答　在很多方面 CN^- 与 Cl^-,Br^- 和 I^- 相似。(a)同卤素离子一样,CN^- 可由无荷电二聚体 C_2N_2 经还原制得。(b)氰分子同 Cl_2,Br_2 和 I_2 一样能够与强碱发生歧化反应:

$$C_2N_2 + 2OH \longrightarrow CN^- + CNO^- + H_2O$$

(c)氰离子同卤素一样能够形成多种多样的共价化合物,且可能是因为能形成 π 键,氰离子的成键能力更强。(d)与 HCl,HBr 和 HI(除 HF 外)相比 HCN 是一弱酸。(e)同重卤素一样,CN^- 是较好的还原剂,其电子结构使其具有抗磁性且易于分解成原子。因此在多种不同的反应中其性质均相似。另外其溶解性也与卤素离子相似。

25.3　第Ⅵ族元素

25.21　画出 OF_2 的点电子结构图,并指出其中氧的价态是多少?

解答　　氧的价态为+2 价;且只有跟氟形成化合物时氧才为正的价态。

25.22　在 25℃时化学反应:$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$,$\Delta H^\ominus = +68\text{kcal}$;平衡常数为 10^{-54}。则求此反应的 $\Delta G^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$。

解答　$\Delta G^\ominus = (-2.30RT)(\log K) = (-2.30)(1.987\ \text{cal/mol}\cdot\text{K})(298\ \text{K})(-54)$

$= +73.5\ \text{kcal/mol}$

$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \qquad \Delta S^\ominus = \dfrac{\Delta H^\ominus - \Delta G^\ominus}{T} = \dfrac{(68\,000-73\,500)\text{cal/mol}}{298\ \text{K}} = -19\ \text{cal/mol}\cdot\text{K}$

25.23　说出利用水以下特性的实例:(a)高热容,(b)低分子量,(c)高沸点,(d)分子的极性,(e)高熔点,(f)高熔化焓,(g)高汽化焓。

解答　各特性的实例为:(a)热转换剂(热水加热),(b)机械蒸汽(每克物质有更大的体积),(c)生物生存,(d)离子化合物的溶剂,(e)可生产冰,(f)冰的致冷作用,(g)可贮藏热能(蒸汽加热)。

25.24　解释为什么钙离子能够使水变硬,而钠离子却不能。

解答　因为钙与硬脂酸根生成的化合物不溶于水,而硬脂酸钠则是溶于水的。

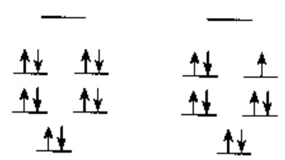
25.25　用化学反应式说明在暂时性硬水中加入 $Ca(OH)_2$ 能够除去钙离子,但如果加入量过多将会造成什么影响?

解答　在暂时性硬水中含有 $Ca(HCO_3)_2$。

$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$　加入 $Ca(OH)_2$ 量过多会使水中 Ca^{2+} 的含量更大。

25.26　画出过氧根离子和超氧根离子的分子轨道能级图。

解答



O_2^{2-}　　　O_2^-

25.27　解释为什么由单质生成 Cs_2O 比由单质生成 ZnO 的反应放热少?

解答　ZnO 的晶格能大些,而晶格能是反应中所放热量的主导因素。

25.28　在 25℃时,斜方硫、单晶硫、弹性硫中哪一个燃烧焓最大?

解答　弹性硫的生成焓最大,所以其燃烧焓也最大。

25.29　指出 P_4O_{10},Cl_2O_7,I_2O_2 中谁与水的亲和力最大。

解答　P_4O_{10}。因为可用 P_4O_{10} 作为脱水剂脱去 $HClO_4$ 中的水得到 Cl_2O_7,而相反的反应则不易进行,所以 P_4O_{10} 的亲水性比 Cl_2O_7 强。又因为可通过加热 HIO_3 制得 I_2O_5,所以其亲水性不会太强。实际上 P_4O_{10} 是已知最强的干燥剂之一。

25.30 说明为什么 HNO_3 加入到浓 H_2SO_4 中能生成 NO_2^+ 和 NO_3^- 离子，如何用实验方法证明 H_2SO_4 溶液中存在这类离子？

解答 H_2SO_4 可脱去 HNO_3 中的水而得到 N_2O_5，其在强极性溶剂中以可溶的离子 NO_2^+ 和 NO_3^- 存在。运用导电性很容易证明这类离子的存在。

25.31 说明岩石裂缝中的水凝固是如何使岩石机械破裂的。

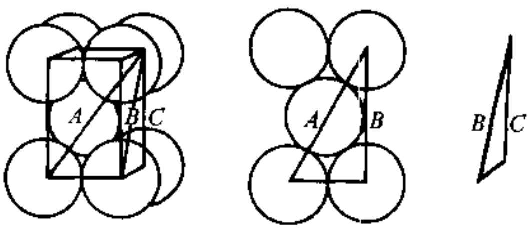
解答 水在凝固成冰时体积膨胀，所产生的力很大。因此岩石经反复的凝固和溶化的作用就逐渐使机械破裂了。

25.32 假设冰是六方密集形结构，其中氧-氧原子相连，氢原子占据间隙位置。(a)问四面体洞中的多少部分将被氢原子占据？(b)估算这种结构下冰的密度。

解答 (a)所有的四面体结构都为 A_2B 型晶格。(b)以氧-氧键相连，其密度要比断裂实际的氢键结构要大得多，这可由单位晶胞的体积及其所含 H_2O 分子的个数估算。由于氢原子仅填充空隙，氧原子的共价半径为 0.66Å(见表 7.1)，所以可由此估算 H_2O 分子的大小。

因为球体以六方密集型和立方密集型堆积是等效的，则二者的密度也是相等的。由于便于观察，可求立方密集型晶格的密度。如图 25.1(a)所示，可以想象氧原子位于一个顶部为正方形，边为矩形固体的角上，可由氧原子的半径求出 C 的长度。图 25.1(b)中显示两个氧原子位于顶部，一个位于中心处，另两个位于底部，则可知 A 的长度等于氧原子半径的 4 倍。因为三角的底边等于氧原子半径的 2 倍，可知 B 的长度为氧原子半径的 $2\sqrt{3}$倍。由图 25.1(c)可知 C 的长为氧原子半径的 $2\sqrt{2}$倍。则此立方体的体积为：$2r\times2r\times2\sqrt{2}r=8\sqrt{2}r^3$

$$V=8\sqrt{2}r^3=(8)(1.414)(0.66\text{Å})^3=3.3\text{Å}$$



(a) (b) (c)

图 25.1

单位晶胞中含有 2 个水分子，则其密度为

$$\frac{(36\text{u})/(6.02\times10^{23}\text{u/g})}{(3.3\text{Å}^3)(10^{-24}\text{cm}^3/\text{Å}^3)}=18\text{g/cm}^3$$

25.4 第Ⅴ族元素

25.33 写出在实验室中制备下列各物质的化学反应式，(a)N_2O (b)N_2O_2 (c)NO_2 (d)H_6TeO_6 (e)$COBr_2$

解答 (a) $NH_4^+ + NO_3^- \xrightarrow[\text{加热}]{} N_2O+2H_2O$ (b) $2HNO_3 \xrightarrow[P_4O_{10}]{} N_2O_5+H_2O$

(c) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow[\text{加热}]{} PbO_2+2NO_2$

(d) $Te+ClO_3^-+3H_2O \xrightarrow{\text{王水}} H_6TeO_6+Cl^-$ （此反应是在王水中进行且还原产物不确定。）

(e) $CO+Br_2 \longrightarrow COBr_2$

25.34 写出在氢氧化钠溶液中 P_4 的歧化反应式。

解答

$$P_4+4OH^-+2H_2O\longrightarrow 2PH_3+2HPO_3^{2-}$$

25.35 如何区分 NO, N_2O_5 和 NO_2。

解答 NO 是无色的气体，在空气中变成棕色。N_2O_5 为挥发性固体与水反应只有硝酸生成。NO_2 是棕色气体在以 20℃下转变成黄色的液体(N_2O_4)。

25.36 (a)写出砷、锑、铋分别与浓硝酸反应生成 H_3AsO_4,Sb_2O_5 和 Bi^{3+} 的化学反应式。
(b)说明为什么这三种元素与硝酸反应生成不同类型的产物。

解答 (a) $3As+5HNO_3+2H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4+5NO$

$$6Sb+10HNO_3 \longrightarrow 3Sb_2O_5+10NO+5H_2O$$

$$Bi+HNO_3+3H^+ \longrightarrow Bi^{3+}+NO+2H_2O$$

(b) 因为随着金属性的增强(沿周期表从上到下),元素由生成含氧阴离子倾向于生成阳离子。

25.37 求 3mol HNO_2 的水溶液在 25℃时发生歧化反应生成 NO 气体和 NO_3^- 的平衡常数并讨论 HNO_2 的稳定性。已知 HNO_2 与 NO,NO_3^- 与 HNO_2 的标准电势差分别为 0.99V 和 0.94V。

解答

$$HNO_2+H_3O^+ +e^- \longrightarrow NO+2H_2O \qquad E^\ominus=0.99V$$

$$NO_3^- +3H_3O^+ +2e \longrightarrow HNO_2+4H_2O \qquad E^\ominus=0.94V$$

第一个反应乘以 2 后与第二个反应的逆反应相加得

$$3HNO_2 \longrightarrow 2NO+NO_3^- +H_3O^+ \qquad E^\ominus = 0.05V$$

$$E^\ominus n\mathscr{F}=(2.30RT)(\log K) \qquad \log K=\frac{2.30RT}{E^\ominus n\mathscr{F}}=\frac{(2.30)(8.31J/K)(298K)}{(0.05V)(2\mathscr{F})(96\ 500C/\mathscr{F})}=0.6$$

$$K=4$$

可见 HNO_2 不是太稳定,在标准状态下会分解。

25.38 写出 N_2O 分子的共振形式 NNO。

解答 :N::N::Ö:　　:N̈:N:::O:　　:N:::N:Ö:

因为氮与氧的电负性相差不大,所以当氧原子上电子数少时其并不比氧原子上电子数多的形式(上面最后一个)的能量高多少。

25.39 说明为什么在制取 P_4O_6 时要用氮与氧的混合气体而不用纯氧气?

解答 因为即使 P_4 过量,纯氧也会把其氧化为 P_4O_{10}。

25.40 运用 Born-Haber 循环原理说明是什么因素造成 Li_3N 稳定而 K_3N 却不稳定?

解答 这主要是因为 Li_3N 的晶格能比 K_3N 的大,而这又主要是由于锂离子与钾离子的大小相差很大。在其他方面,如电离势,升华焓及其他影响 Born-Haber 循环的因素二者都相差不大。

25.41 查询合适的截面,说明:如何从铋制取砹,将会产生哪种砹的同位素?并说出把砹从铋靶中分离的方法。

解答 可以用反应 $^{209}Bi(\alpha,2n)^{211}At$ 来制取砹。为分离出砹,把铋靶溶于硝酸中并调节溶液的 pH 值到 3 左右。把 I^- 和 IO_3^- 载液加入到此溶液中,然后用 H_2S 饱和使其生成 Bi_2S_3 沉淀。把沉淀过滤后,用金属锌处理滤液把砹都还原成 At^-。滤去过量的锌后,At^- 和 I^- 都以银盐的形式沉淀下来。

25.5 第Ⅳ和第Ⅲ族元素

25.42 造成 CO_2 与 SiO_2 特性不同的因素有哪些?

解答 因为碳原子倾向于形成双键,所以 CO_2 分子以单个的形式存在。而在 SiO_2 中存在网状 Si—O 单键结构。另外 Si 原子上的 *d* 轨道也使其能参预一些 CO_2 所不能进行的反应。

25.43 与 $B_{10}C_2H_{12}$ 成异构体和等电子体的硼烷离子是什么?

解答 $B_{12}H_{12}^{2-}$。因为每个硼原子都比碳原子少一个电子,所以要使 $B_{10}C_2H_{12}$ 和硼烷离子上的电子总数相等,则替代碳原子的两个硼原子上必须都多加一个电子(如从碱金属离子上得到的)。

25.44 橄榄石的分子式有时写成 $(Fe,Mg)_2SiO_4$ 的形式,表明每 2mol 金属离子就有 1mol 原硅酸离子,问橄榄石是否遵循此定比规律?是化合物还是固体溶液?

解答 橄榄石不遵循此定比规律,因为其中的铁可与镁成任意比。则其必为 Fe_2SiO_4 在 Mg_2SiO_4 中形成的溶液(或相反)。

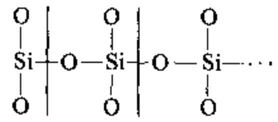
25.45 由 C_3O_2 分子中存在的键说明其分子结构。

解 C_3O_2 分子中的碳原子都是以 sp 杂化轨道成键，分子结构为直线状 O=C=C=C=O。

25.46 $Si_6O_{18}^{12-}$ 的经验式是什么？说明在不知道环的大小的情况下如何由此离子的共价氧原子数和非共价氧原子数推断出其经验式。用同样的方法推断单链和双链硅酸矿的经验式并标出价态。

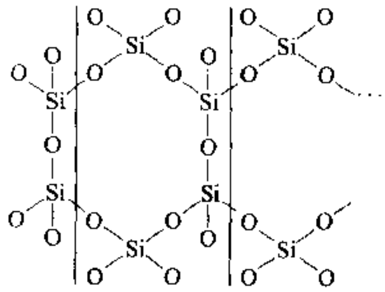
解 $Si_6O_{18}^{12-}$ 的经验式为 SiO_3^{2-}，如果在经验式中共用氧原子占 1/2 个单位，而非共用价氧原子占一个单位，则对应每一个硅原子的氧原子数为：$(2\times1)+(2\times1/2)=3$。

这种方法是通过硅酸盐中 Si 和 O 的价态（分别是+4 和−2）来求的，也可用另外一种方法来求经验式，即从链的某点处开始把所有的原子分别加起来，直到另一相同的点为止，见下图：



从图中很容易看出一个硅原子对应三个氧原子。

同理，单链硅酸盐中每一个硅原子与四个氧原子相连，其中二个为共用的，所以其经验式为 SiO_3^{2-}。在双链硅酸盐中有一半的硅原子共用四个氧原子中的两个，另一半的硅原子共用四个氧原子中的三个，即每对应两个硅原子，有三个氧原子与其中的一个相连，另有五个氧原子为共用的。也即每两个硅原子对应 $(3\times1)+(5\times1/2)=11/2$ 个氧原子，其价态为−6，则经验式为 $Si_4O_{11}^{6-}$。由另一种方法也可得到：



25.47 (a)在 B_{12} 的正二十面体结构中，与同一个硼原子等矩的硼原子数为多少？(b)有多少原子在棱上？(c)有多少个价电子？(d)每个棱边是否都代表一个电子对？(e)指出硼元素成键的类型。

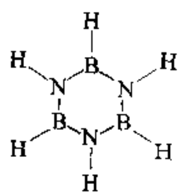
解 (a)有 5 个，(b)有 30 个，(c)有 $12\times3=36$ 个，(d)因为没有 60 个电子，所以每个棱边不都代表一个电子对，(e)其必为三中心"桥"键。

25.48 具有正二十面体结构的 $B_{10}C_2H_{12}$ 分子的异构体有几个？

解 三个。两个碳原子可相邻，或中间有一硼原子，或位于正二十面体的两边。但因为正二十面体的二十个面都等价，所以总共只有三个异构体。

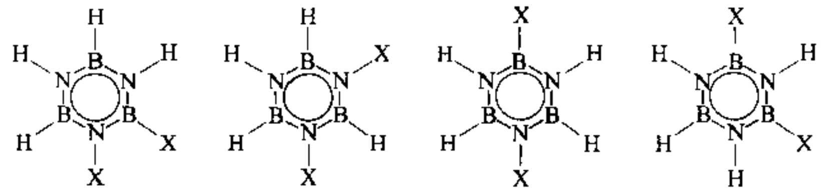
25.49 环硼氮烷与苯是等电子异构体。(a)画出其分子结构图，(b)讨论其成键情况，(c)具有相同链状结构的双基取代物 $B_3N_3H_4X_2$ 的异构体有几个？

解 (a)



(b) 环硼氮烷同苯一样其存在离域的 π 键，因为每个氮原子都比碳原子多一个电子，而每个硼原子又都比碳原子少一个电子，所以总的电子数同苯相等。

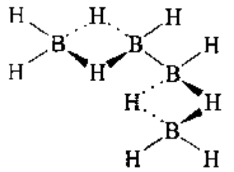
(c)有四个：

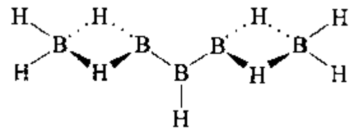


尽管第二个和第四个异构体上的X原子相同，但因为一个是与氮原子相连，一个是与硼原子相连，所以它们不是同一个异构体。（这与苯自身的情况不同。）

25.50　画出B_4H_{10}和B_5H_{11}分子的可能结构图，说明三中心桥键的存在。

解答





25.51　B_2H_6与水反应生成硼酸和氢气，则求1.0g B_2H_6与100mL水反应后溶液中的pH值为多少？假设最后体积为100mL。

解答

$$B_2H_6+6H_2O\longrightarrow 2H_3BO_3+3H_2$$

$$(1.0\text{g } B_2H_6)\left(\frac{1\text{mol } B_2H_6}{27.6\text{g } B_2H_6}\right)\left(\frac{2\text{mol } H_3BO_3}{\text{mol } B_2H_6}\right)=0.072\text{mol}\quad \frac{0.072\text{mol}}{0.10\text{L}}=0.72\text{mol/L } H_3BO_3$$

$$H_3BO_3+H_2O\longrightarrow H_3O^++H_2BO_3^-$$

$$K_a=\frac{[H_2BO_3^-][H_3O^+]}{[H_3BO_3]}=7.3\times10^{-10}\quad（查表21.1）$$

$$=\frac{x^2}{0.72-x}\simeq\frac{x^2}{0.72}=7.3\times10^{-10}$$

$$x=2.3\times10^{-5}\quad pH=4.64$$

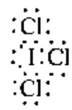
25.52　解释为什么用核磁共振实验检测$B_{12}H_{12}^{2-}$离子中只有一种类型的氢原子存在？

解答　氢原子都同硼原子相连，其相互间是等价的，也即正二十面体的每个角都是等价的。

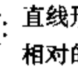
25.6　稀有气体

25.53　写出下列各物质的电子点阵式，并说明其分子的几何结构。(a)ICl_3　(b)XeF_2

解答



T形。在三角双锥体的中心原子周围有五个电子对。因为成键电子对的排斥力比未成键电子对的排斥力小，所以成键电子对更趋向于占据轴向的位置。



直线形。电子对排列成八面体构型，但其中只有两个是成键电子对，且其占据分子中相对的位置。

25.54　试从热力学角度说明用过氙酸钠氧化Mn^{2+}制备MnO_4^-的可能性。

解答　在酸性溶液中Mn^{2+}的氧化电势为−1.51V(见表23.1)，而过氙酸钠的标准还原电势为+2.1V，所以在各物质均处于标准态时其能够氧化Mn^{2+}。在没有MnO_4^-和还原产物XeO_6^{4-}时，电池的实际电势会更高。在反应基本上完成前不论产物的浓度如何，电池电势的符号都不会改变。

25.55　虽然XeF_2的还原电势约为+2.2V，却能在稀HF水溶液中比较稳定地存在。(a)由下面的电池反应设计出一个原电池：

$$XeF_2+2OH^-\longrightarrow Xe+\frac{1}{2}O_2+2F^-+H_2O$$

(b)求此电池的$E^\ominus$，(c)画出电池的草图并说明电极，电解槽，盐桥分别要用什么材料。(d)定量地说明HF在水溶液中离解产生的H_3O^+离子是否会使$E^\ominus$增加？

解答　(a)此电池的构造可为：C|OH^-|O_2 ‖ XeF_2|Xe | C。(b)XeF_2的标准还原电势约为

+2.2V。从表23.1中的数据可算出下面的半电池反应的电势。

$$2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$$

已知在$[H^+]=1mol/L$的溶液中其标准电势为$-1.23V$,此溶液中的$[H^+]$为$1\times10^{-14}mol/L$,则电极电势为

$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{2}\right)(\log[H^+]^2) = E^\ominus - (0.0592)(\log[H^+])$$

$$= -1.23 + (0.0592)(14) = -1.23 + 0.828 = -0.40V$$

则总的电池电动势为+1.8V。(c)见图25.2,槽中盛有HF溶液,且用盐桥相连,其均不能用玻璃材料,因为HF能腐蚀玻璃,可用聚四氟乙烯(一种碳氟化合物)作材料。又因为XeF_2是很强的氟化剂,能溶解普通的材料,所以可选用碳作电极。(d)$XeF_2+2e^- \longrightarrow Xe+2F^-$。在此半反应中没有$H^+$参与,所以$H^+$的浓度对其电极电势没有影响,因此可以采用HF(1mol/L)和F^-(1mol/L)的混合溶液(加入过量的强酸能够降低氟离子的浓度,从而影响电极电势)。

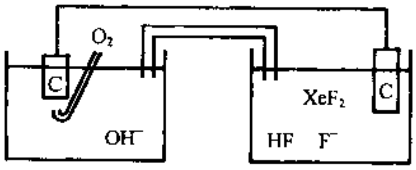


图25.2

25.56 用R. S. Mulliken法求稀有气体的电负性(题7.25),并说明这些值是否合理。

解答 由R. S. Mulliken法可得$EN=\frac{IP+EA}{2}$。从下表中可把F的数值与别的元素的值相比较:

	IP/eV	EA/eV	EN/eV
He	24.8	−0.22	12.3
Ne	21.6	−0.3	10.6
Ar	15.8	−0.36	7.7
Kr	14.0	−0.40	6.8
Xe	12.1	−0.42	5.8
Rn	10.7	−0.42	5.2
F	17.4	3.3	10.4

稀有气体的电负性与氟的电负性相比较可以看出(共价键的)He和Ne甚至比F更能吸引电子。但因为它们不能形成共价键,所以这一假设不能得到证实。而别的稀有气体的电负性则呈较为合理的排列(注意:这里的值是电子伏特,而不是一般的Pauling值,那里氟的电负性等于4.0)。

第 26 章 金属和冶金学

26.1 金属键

26.1 说明汞蒸气是否具有光泽和金属性。

解答 汞蒸气是不可见的，金属只有呈凝聚态时才具有金属光泽性。

26.2 锂的双原子分子是否会(a)分解成锂原子，(b)凝聚成固体锂金属？

解答 (a)因为锂的双原子分子中每个锂原子上都多出一对成键电子，所以其会分解成锂原子。(b)在室温下锂分子不稳定会向凝聚态转变，因为在常温常压下锂金属的固态比双原子分子更稳定，则后者会向前者转变。

26.3 解释为什么碳的两个同素异形体在导电性上差别很大？

解答 因为石墨原子的 π 轨道上有离域电子，所以其具有导电性。而金刚石却没有，所以其不导电。

26.4 指出液态金属(如汞)的特性，并阐明金属键的正确性。

解答 因为液态或固态金属原子轨道上的电子的能量很接近，基本上是连续的，所以金属能够吸收和反射各种波长的光从而呈现出金属的光泽性。金属具有导电性和导热性是由于金属中电子的快速运动的结果。液态金属的流动性是由于在金属晶体中只有一种电子且其键是非定域的。

26.5 说明为什么金属钨适合于做电灯丝。

解答 因为其具有高熔点、适度的电阻率和难挥发性。

26.6 碱金属溶于－33℃的液氨中形成的溶液在导电时电极上不发生化学反应，则说明当降低溶液温度时其电导率是降低还是增加？

解答 此溶液像金属导体一样靠电子来导电，所以当温度降低时其电导率是增加的。

26.7 W. Hume-Rothery 指出合金溶液的晶体结构受合金中价电子与原子比率的影响。例如锌在铜中形成的固体溶液的晶体结构具有面心立方结构，直到其构成达到"分子式" CuZn，在 β 态时此合金呈体心立方结构。在 β 态时价电子与原子比为 3/2(或 21/14)。γ 态和 ϵ 态也都可能具有不同的价电子与原子比，总之其从 β 到 γ 再到 ϵ 是增加的。下列各合金"分子"分别与这些状态相对应。试推断下列各合金的 Hume-Rothery 比，并指出其所处的态：CuZn，Cu_9Al_4，Cu_9Ga_4，Cu_3Sn，Cu_5Zn_8，Cu_5Al_3，Cu_5Sn，Cu_3Ge，$CuZn_3$，Cu_3Al，$Cu_{31}Sn_8$。

解答 各合金的 Hume-Rothery 比及其所处的相态见下表：

化学式	价电子个数	原子个数	比率	相	化学式	价电子个数	原子个数	比率	相
CuZn	3	2	3∶2	β	Cu_5Sn	9	6	3∶2	β
Cu_9Al_4	21	13	21∶13	γ	Cu_3Ge	7	4	7∶4	ϵ
Gu_9Ga_4	21	13	21∶13	γ	$CuZn_3$	7	4	7∶4	ϵ
Cu_3Sn	7	4	7∶4	ϵ	Cu_3Al	6	4	3∶2	β
Cu_5Zn_8	21	13	21∶13	γ	$Cu_{31}Sn_8$	63	39	21∶13	γ
Cu_5Al_3	14	8	7∶4	ϵ					

26.8 能带理论是对金属结构及其特性惟一的一种可能解释，试把其与金属键理论进行比较。

解答 Pauling 以硬度，强度和密度为基础在经验上提出周期表中前六族元素(从ⅠA 到ⅥB)的"金属价"分别与其族数相等。金属的其他特性，如熔点、沸点、熔化焓、蒸发焓等也可用此来解释。由

其特性可以看出剩余几个族的元素的"金属价数"低于其族数。Pauli 以电子在金属原子间的"金属轨道"上振动为基础解释元素的磁性，并再次从经验的角度推测其轨道数。

Griffith 试图把升华焓分成三个部分以解释过渡金属升华焓的差异。其一(p)是随原子序数增加而略微升高，在过渡元素系列中部时达到最高值，随后又下降。另一部分(P)是一种促进能，是每个元素达到 $d^{n-1}s^1$ 态所必须的。第三个组分($\lambda\Delta$)是由 d 轨道分裂所产生的，但 Griffith 认为其在中性原子中是不重要的。此理论认为位于未充满的亚电子层中的电子(由 Hund 规则可知其尽可能平行地排列在单个原子的轨道中)倾向于与金属中相邻原子上的电子配对。原子间的电子对基本上就是化学键。Griffith 理论是以高等数学形式表述的。

在解释金属特性时，所用的模型是用来解释金属同一特性的。能带理论注重金属的导电性；而保里注重硬度，强度和密度；Griffith 则以升华焓为重点。两种键价理论试图解释金属的磁性，而能带理论不能解释金属的这一特性，不过其进一步的发展可望对这一特性作出解释。不过各种理论都能对其所依据的特性作出较好的解释。

26.2 合金

26.9 在某铝合金中铜的质量百分含量为 4.2%，则此合金中 $CuAl_2$ 的质量百分含量为多少？

解答 此铝合金是由 $CuAl_2$ 和铝构成的，每 100g 合金中含有 4.2g 铜，则

$$(4.2\text{g Cu})\left(\frac{1\text{mol Cu}}{63.5\text{g}}\right)\left(\frac{1\text{mol CuAl}_2}{1\text{mol Cu}}\right)\left(\frac{117.5\text{g CuAl}_2}{\text{mol CuAl}_2}\right)=7.8\text{g CuAl}_2$$

所以每 100g 合金中含有 7.8g$CuAl_2$，也即 $CuAl_2$ 的质量百分含量为 7.8%。

26.10 用"克拉"表示合金 Cu_3Au 的组成？

解答 在 1mol Cu_3Au 中：

$$(3\text{mol Cu})(63.5\text{g/mol})=190.5\text{g} \qquad (1\text{mol Au})(197\text{g/mol})=197.0\text{g}$$

$$Cu_3Au\text{ 的摩尔质量}=190.5+197.0=387.5\text{g/mol}$$

Cu 的百分含量=(190.5/387.5)(100%)=49.0% Au 的百分含量=(197/387.5)(100%)=51.0%

克拉是指每 24 单位质量的合金中所含金的单位质量数，则在每 100 单位的合金中含金 51.0 个单位时其克拉为

$$\frac{51.0\text{ 单位}}{100\text{ 单位}}=\frac{x}{24.0\text{ 单位}} \qquad x=12.2\text{carat}$$

26.11 说出在哪一特性上纯金属比其合金更有用？

解答 纯金属比其合金的电导率大。

26.12 合金 Cu_3Au 结晶成立方晶格，Cu 原子位于面心，Au 原子位于角上。则在单位晶胞上含有多少个化学式单位？

解答 在单位晶胞上含有 6×(1/2)=3 个铜原子和 8×(1/8)=1 个金原子，所以单位晶胞上只含有 1 个化学式单位。

26.13 下列各对金属最可能生成哪种类型的合金？分别举一个例子来说明你的选择。如果有不能肯定的选择试作讨论。(a)原子大小相近，价电子数相同，晶格类型相同的两金属。(b)电负性和原子大小都相差很大的两金属。(c)电负性相近，而原子大小相差很大的两金属。(d)两元素中有一为非金属。

解答 (a)取代型合金。因为两金属很类似，不管其如何排列，对键的影响都不大，所以其排列是随意的。例如铜和镍的原子大小相近，能够完全互溶，晶格类型为面心立方。(b)化合型合金。因为两金属的电负性相差很大，则其以化合物的形式结合，例如 $MgCu_2$。(c)低共熔型合金。因为两金属原子的大小相差很大，其之间不完全互溶，所以固化时其晶体分离。锡和铅能够形成低共熔型合金。(d)填隙型合金。非金属原子占据大的金属原子的间隙。例如铁和碳能形成叫做钢的填隙型合金。

26.14 通过实际计算预测下列哪组元素能够形成不变形的填隙合金：Pd-C，La-B，Ba-Be，Pd-H。已知金属原子的半径为：Pd，1.38Å；La，1.88Å；Ba，2.17Å。必须用非金属的共价半径来代替别的已知数据：C，0.77Å；B，0.77Å；Be，1.11Å；H，0.30Å。Pd 形成面

心立方晶格，La 形成紧凑六方形晶格，Ba 形成体心立方晶格。

解 面心立方晶格只有正四面体型。紧凑六方形晶格也只有正四面体型。而正四面体型中原子的半径比为 0.225～0.414，如果超出了这一范围，合金就会变形。

C 和 Pd 的原子半径比为 0.77/1.38=0.56，因为其大于 0.414，所以晶格会变形。同理，

B : La=0.77/1.88=0.41　　所以晶格可能不会变形

Be : Ba=1.11/2.17=0.511　　所以晶格肯定会变形

H : Pd=0.30/1.38=0.22　　所以晶格肯定不会变形

26.15 提出一种实验方法用来区分形成固体溶液的合金与金属互化物的不同。

解 用 X 射线衍射能够鉴别出金属互化物中的重复结构。另外，金属互化物的熔点窄，而固体溶液的熔点范围宽。

26.16 在金属 A 与 B 合金的单位晶格中，A 原子位于角上，B 原子位于面心上，则此合金化合物的化学式是什么？

解 8 个角×(1/8)个原子=1 个 A 原子　6 个面×(1/2)个原子=3 个 B 原子

所以此合金化合物的化学式是 AB_3。

26.17 由图 26.1(a)作出冷却曲线，并指出在哪一点上既发生析出同时在下列各比例的 Pb-Sn 混合物从熔化态冷却的过程中温度不变：(a)25%Sn　(b)75%Sn　(c)100%Sn　(d)低共熔混合物。

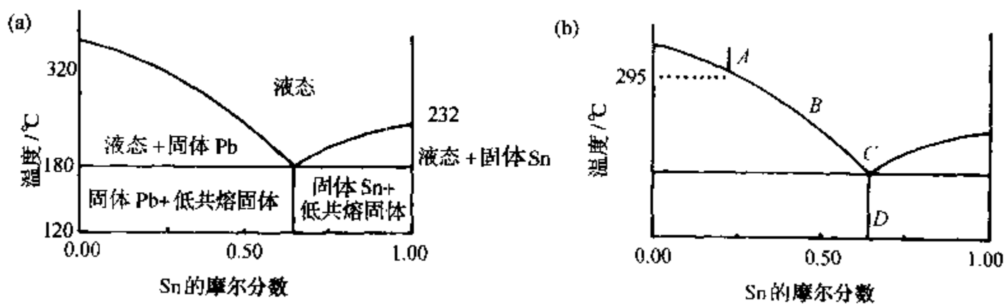


图 26.1

解 (a)在图 26.1(b)中的 A 点处液体冷却到 295℃时开始固化。在 B 点 Pb 开始结晶，剩余溶液中 Sn 的浓度增加。温度继续延曲线下降到 C 点，但在这一过程中因为有固体析出，所以温度下降得更慢。在 C 点固体和液体的组成相同，因为在进一步的冷却过程中组分不发生变化，所以在这一段温度也不变。在 D 点当液体完全固化后，其温度再次更快速地下降。冷却曲线见图 26.2(a)。

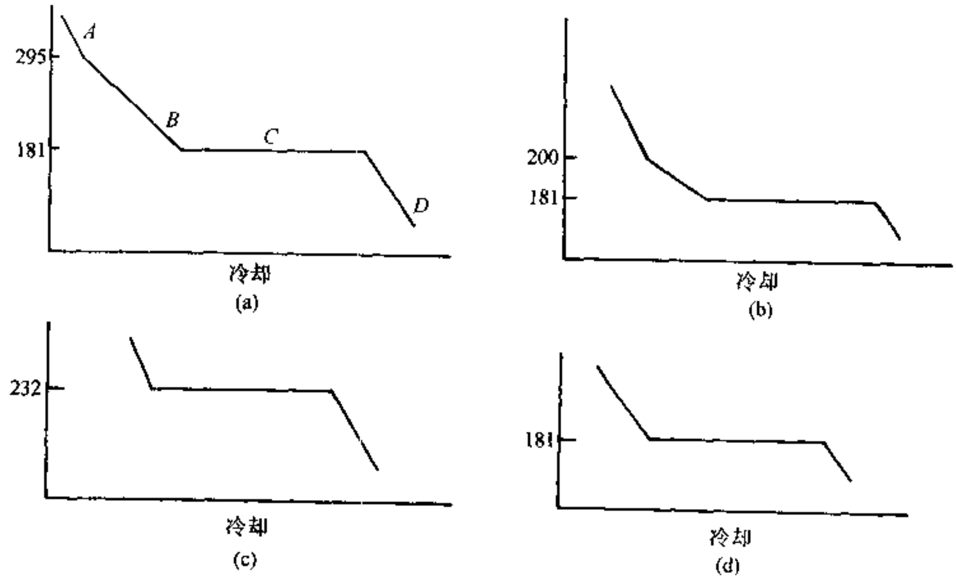


图 26.2

(b)在 200℃时液体开始固化。首先是析出固体 Sn,直到达到低共熔温度。见图 26.2(b)。(c)因为是纯 Sn,则温度一直降到 Sn 的熔点,然后温度不变,直到固化完后温度再次下降(见图 26.2(c))。(d)温度降到低共熔温度(181℃),然后固化时组分不变,直到固化完后温度再次下降。注意此冷却曲线(见图 26.2(d))同纯 Sn 的冷却曲线(见图 26.2(c))类似,因此只根据冷却曲线不能区分出纯物质和低共熔混合物。

26.18 推测能够形成三组分体系合金的类型,并分别描述其特性。

解 三组分体系合金的类型同二组分体系合金一样有取代型、低共溶型、化合型和填隙型。但这些合金中也可能有化合物生成,例如构成取代型合金的 A,B 两物质可能会在间隙中化合生成第三种物质 C。因为 A 与 B 的原子大小和电负性相差不大,所以这种填隙型合金跟 A 与 C 或 B 与 C 构成的二组分体系合金在特性上也应相差不大。

虽然理论上三组分能够构成 $4\times3\times2=24$ 种合金,但实际上没有这么多。因为化合型合金中的化合物比第三种物质的金属原子大得多,所以化合型合金与一金属不可能形成取代型合金。

26.3 主族金属元素

26.19 写出三个表示锂与镁对角线关系的特性和三个锂与别的碱金属类似的特性。

解 锂与镁在下列特性上比跟别的碱金属更相似:直接与空气中的氮反应,碳酸氢盐比碳酸盐的溶解度大,与过量的氧反应不生成过氧化物,氯化物溶解于有机溶剂中。锂与别的碱金属在电负性,化合物中的价态,碱性及氢氧化物的溶解度上较类似。

26.20 以分子量为横坐标画出 NaCl,KCl,RbCl,CsCl 的熔点图。据此估算 LiCl 的熔点,并解释为什么实际上 LiCl 在低于此熔点的温度时熔化。

解 由熔点图可估算 LiCl 的熔点为 840℃,比实际的熔点高 230℃。因为 Li^+ 的半径小,LiCl 晶体中的半径比为 0.33,低于盐晶体中的最小半径比(0.414),所以 LiCl 晶体不太稳定。

26.21 分别指出下列各组物质中:(a)Al_2O_3,Tl_2O_3,Tl_2O 中哪个碱性最强?(b)LiBr,$BeBr_2$,BBr_3 中哪个熔点最低?(c)Li,Be,Mg 中哪个电负性最高?(d)$GeCl_2$,$SnCl_2$,$PbCl_2$ 中哪个最不易氧化?(e)CrO_4^{2-},MoO_4^{2-},WO_4^{2-} 中哪个氧化性最强?

解 (a) Tl_2O(在周期表中的位置及在氧化物中的价态越低,碱性越强);(b) BBr_3(在周期表中的位置越靠右,其键的共价性越多,而离子间的结合力也越小);(c) Be(在周期表中的位置越靠右靠上,电负性也越大);(d) $PbCl_2$(第六周期的元素比第五周期的元素稳定,比第四周期的元素更稳定);(e) CrO_4^{2-}(第二和第三系列的过渡元素的氧化态越高越稳定)。

26.22 已知 Pb(Ⅳ)是强氧化剂,则 Pb(Ⅱ)的还原能力如何?

解 Pb(Ⅱ)是一弱还原剂。

26.23 写出 PbO 与 NaOH 反应的化学方程式。

解 $PbO+2NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2+H_2O$

26.24 当把 $BiCl_3$ 溶于盐酸中形成的溶液用纯水稀释时,有白色沉淀生成,写出反应的化学方程式并解释这一现象。

解 $BiCl_3+H_2O \longrightarrow BiOCl+2HCl$ (见题 10.18)

26.25 你认为 LiI 和 KI 哪个更易溶于水?并作解释。

解 LiI。因为其阳离子小,阴离子大,所以晶格能小,从而水合作用更易于破坏其晶格。文献上的溶解度为:80℃时,433g LiI/100g 水;100℃时,208g KI/100g 水。

26.26 实验式为 $CsBr_3$ 和 $CsBrCl_2$ 的化合物在 100℃以下稳定存在且晶体为立方晶格形,则这种化合物的存在是否与碱金属只具有正一价相矛盾?

解 $CsBr_3$ 和 $CsBrCl_2$ 是分别含有卤间化合离子 Br_3^- 和 $BrCl_2^-$ 的化合物,而其中的碱金属 Cs 仍为 +1 价。

26.27 推测:(a)Fr 的熔点(℃);(b)Fr 的密度(g/cm^3);(c)Fr 的晶格类型;(d)FrCl 的熔点

(℃)；(e)FrI 的晶格类型及密度(g/cm^3)；(f)金属 Fr 在空气中燃烧的产物。

解答　可以由《化学与物理手册》中的其他碱金属的相关数据外推出这些结果，见下表：

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)		(f)
Na	97.81	0.97	体心立方	801	岩盐	3.667	Na_2O_2
K	63.65	0.86	体心立方	770	岩盐	3.13	KO_2
Rb	38.89	1.532	体心立方	718	岩盐	3.55	RbO_2
Cs	28.40	1.8785	体心立方	645	CsCl	4.510	CsO_2
Fr	18	2.2	体心立方	550	CsCl	5	FrO_2

26.28　金属镁在空气中燃烧的产物为白色粉末，把其溶于水中有氨的气味产生。试对这一现象作出解释。

解答　镁与空气中的氮反应生成氮化镁，其溶于水中与水反应生成氨：

$$3Mg+N_2 \longrightarrow Mg_3N_2 \qquad Mg_3N_2+6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2+2NH_3$$

26.29　由所给的标准还原势判断 Tl^+ 在水溶液中能否发生歧化反应？

解答　$Tl^+ + e \longrightarrow Tl \quad E^\ominus=-0.34\ V \qquad Tl^{3+}+2e^- \longrightarrow Tl^+ \quad E^\ominus=-1.25V$

$$\begin{array}{rl} 2Tl^+ +2e^- \longrightarrow 2Tl & E^\ominus=-0.34\ V \\ Tl^+ \longrightarrow Tl^{3+}+2e^- & E^\ominus=-1.25\ V \\ \hline 3Tl^+ \longrightarrow 2Tl+Tl^{3+} & E^\ominus=-1.59\ V \end{array}$$

因为电势为较高的负值，所以 Tl^- 在水溶液中不会发生歧化反应，相反自发地向逆方向进行。

26.30　解释为什么在铝的氧化物中铝只能以+3 价稳定存在，而相比之下铊却具有+1 和+3 价。

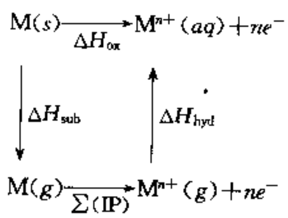
解答　因为铊具有次外层电子对($6s^2$)，而铝却没有。

26.31　通过还原势的测定可以得出：在碱性溶液中钙的还原势比钡强；而在中性或酸性溶液中钡的还原势比钙强，解释这一现象。

解答　因为氢氧化钙的溶解度比氢氧化钡的溶解度小得多，所以在碱性溶液中与在中性或酸性溶液表现不同。

26.32　金属的相对还原势的大小可通过比较下面过程净焓变的大小得到。如果 ΔH_{ox} 是反应：$M(s) \longrightarrow M^{n+}(aq)+ne^-$ 的焓变，则 $\Delta H_{ox}=\Delta H_{sub}+\sum(IP)+\Delta H_{hyd}$，其中 ΔH_{sub} 是金属的升华焓，$\sum(IP)$ 是从 $M(g)$ 到 $M^{n+}(g)$ 的各级电离势之和，ΔH_{hyd} 是气态离子 M^{n+} 的水合焓。则说出造成下列各现象的原因：(a)Li 比 Rb 的还原势更负；(b)Be 和 Mg 的还原性比 Ba 弱；(c)作为还原剂 Ag 不如 Sr。

解答



(a)因为 Li^+ 比 Rb^+ 小，所以其 ΔH_{hyd} 大些；(b)因为 Ba 的第一和第二电离势比 Be 和 Mg 的第一和第二电离势小得多；(c)因为 Sr 为二价，所以其水合焓比 Ag 的大得多。而这一因素又起主导作用。

26.4　过渡金属和内过渡金属

26.33　利用还原势表推测 CrO_4^{2-} 与过量的下列各离子反应产物：(a)Fe^{2+}　(b)Zn　(c)Fe　(d)H^-

解答　较强的还原剂能够把铬还原到低于+3 的价态：

(a) $3Fe^{2+}+8H^++CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}+3Fe^{3+}+4H_2O$

(b) $2Zn+8H^{+}+CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr^{2+}+2Zn^{2+}+4H_2O$

(c) $Fe+8H^{+}+CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}+Fe^{3+}+4H_2O$

(d) $3H^{-}+CrO_4^{2-}+H_2O \longrightarrow Cr+5OH^{-}$

26.34 说明为什么过渡元素中第ⅧB族有九个元素而别的族只有三个元素？

解 把铁，钴，镍和六个"铂元素"看成是一个族是有历史原因的。因为每一周期的三个元素的性质非常相近，所以 Mendeleev 认为它们与别的族的元素不同(当时还没有发现稀有气体)。如果重新再分的话，就不会把它们只看成一个族了。

26.35 运用化学方程式并标明具体的条件说明如何制备下列各物质：(a)由 AgCl 制 $AgNO_3$ (b)由 Hg_2Cl_2 制 Hg (c)由 $Pb_5(VO_4)_3Cl$ 制 V (d)由铁、铌和氧化钽制纯的钽和铌。

解 制备各物质的方法之一为

(a) $AgCl(s)+2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^{+}+Cl^{-}$

$Ag(NH_3)_2^{+}+e^{-} \xrightarrow{电解} Ag+2NH_3 \qquad Ag+2HNO_3 \longrightarrow AgNO_3+NO_2+H_2O$

(b) $Hg_2Cl_2+6HNO_3 \xrightarrow{烧干} 2Hg(NO_3)_2+2HCl(g)+2H_2O(g)+2NO_2(g)$

把固体溶于热水中，$Hg^{2+}+2e^{-} \xrightarrow{电解} Hg$

(c) $2Pb_5(VO_4)_3Cl+18HCl \xrightarrow{热的水溶液} 3V_2O_5+10PbCl_2+9H_2O$

$3V_2O_5+10Al \longrightarrow 5Al_2O_3+6V$

V(Ⅴ)的氧化物的碱性不够强，不能从溶液中生成 VCl_5 的形式。

(d) $混合氧化物 \xrightarrow[K_2CO_3]{熔化} \xrightarrow[通入 CO_2]{在 H_2O 中} \begin{cases} Nb_2O_5 \\ Ta_2O_5 \end{cases}$

$\xrightarrow{HF+KF} \xrightarrow{浓缩} \begin{cases} K_2NbOF_5(aq) \\ K_2TaF_7(s) \end{cases}$

$K_2NbOF_5 \xrightarrow{烧干} \xrightarrow{Al 块加热} Nb \qquad K_2TaF_7 \xrightarrow[电解]{稀溶液} Ta$

26.36 高锰酸钾可以通过把等物质的量的 MnO_2，KOH 与 KNO_3 融化在一起制得。把反应后的混合物固化得到深绿色固体 K_2MnO_4，把其碾碎后用稀 H_2SO_4 处理结果得到 $KMnO_4$ 溶液和 MnO_2 沉淀。写出上面的有关化学反应式。

解 $3MnO_2+4KOH+2KNO_3 \longrightarrow 3K_2MnO_4+2NO+2H_2O$

K_2MnO_4 在酸性溶液中发生歧化反应：

$$3MnO_4^{2-}+4H^{+} \longrightarrow 2MnO_4^{-}+MnO_2+2H_2O$$

26.37 黄铁矿(FeS_2)中铁的价态是多少？是否存在双阴离子？用什么物理方法能够证明这一理论？

解 铁为+2价，其与 S_2^{2-} 结合。分子的磁矩表明铁是以+2价形式存在的。X射线衍射表明两个硫原子间的距离很近，不是范氏力的强度能够达到的，则其间必是以化学键的形式结合。喇曼光谱也与 S—S 键相符合进一步证明了这一理论。

26.38 把两个用导线联接的铁电极放入到没有空气的溶液中，当在其中一个电极上通入氧气则发现另一个电极开始溶解，且导线上有电流通过，而通氧气的电极周围的溶液变成了碱性。试解释这一现象，写出电极反应式，画出电池图并标出阴极、阳极及电子流动的方向。

解 见图 26.3，在阴极上 O_2 被还原成 OH^{-}，在阳极上 Fe 被氧化成 Fe^{2+}：

$$2H_2O+O_2+4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-} \qquad Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e^{-}$$

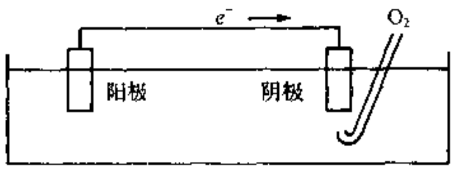


图 26.3

26.39 为什么 Os 能以+8 价与氧结合而不能以+8 价与氟结合？

解答 因为 Os 原子周围的空间只能占据四个氧原子而不能占据八个氟原子。

26.40 完成下列各化学反应式，如果不发生反应的则标明。

(a) $Cu_2O+MnO_4^-$ (b) $Cu_2O+H_2SO_4$(稀) (c) $V^{2+}+I_2$

(d) WO_3+I_2 (e) $Zn+HCl$ (f) $ReO_4^-+Bi^{3+}$

(e) $Sn^{2+}+PbO_2$ (h) $CrO_4^{2-}+H_3O^+$ (i) $Cr_2O_7^{2-}+H_2O_2$

(j) $Cr^{2+}+H_2O_2$

解答 (a) $3Cu_2O+2MnO_4^-+7H_2O \longrightarrow 2MnO_2+6Cu(OH)_2+2OH^-$

(b) $Cu_2O+2H^+ \longrightarrow Cu^{2+}+Cu+H_2O$ (c) $V^{2+}+I_2+H_2O \longrightarrow VO^{2+}+2I^-+2H^+$

(d) $WO_3+I_2 \longrightarrow$ 不反应 (e) $Zn+2HCl \longrightarrow ZnCl_2+H_2$

(f) $ReO_4^-+Bi^{3+} \longrightarrow$ 不反应 (g) $Sn^{2+}+PbO_2 \longrightarrow Pb^{2+}+SnO_2$

(h) $2CrO_4^{2-}+2H_3O^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}+3H_2O$

(i) $Cr_2O_7^{2-}+3H_2O_2+8H_3O^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}+3O_2+15H_2O$

(j) $2Cr^{2+}+H_2O_2+2H_3O^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}+4H_2O$

26.41 求右边电池的电动势：$Pt|H_2(1.0atm)|H^+(1.0mol/L) \| Hg_2^{2+}(0.10mol/L)|Hg$

解答

$$\begin{array}{ll} H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- & E^\ominus=0.00V \\ 2e^- + Hg_2^{2+} \longrightarrow 2Hg & E^\ominus=0.79V \\ \hline Hg_2^{2+}+H_2 \longrightarrow 2H^+ +2Hg & E^\ominus=0.79V \end{array}$$

$$E=E^\ominus-\left(\frac{0.0592}{n}\right)\left(\log\frac{[H^+]^2}{[Hg_2^{2+}]P(H_2)}\right)=0.79-\left(\frac{0.0592}{2}\right)\left(\log\frac{1}{0.10}\right)=0.79-0.0296=0.76V$$

26.42 参照表 23.1，22.1 和 22.3 中的数据，完成下列各化学反应式：

(a) $Cu_2O+HI \longrightarrow$ (b) Cu_2O+HCl(稀)$\longrightarrow$ (c) Cu_2O+HCl(浓)$\longrightarrow$

解答 (a) $Cu_2O+2HI \longrightarrow 2CuI+H_2O$ (b) $Cu_2O+2HCl$(稀)$\longrightarrow Cu^{2+}+Cu+H_2O$

(c) $Cu_2O+4HCl$(浓)$\longrightarrow 2CuCl_2^-+H_2O+2H^+$

26.43 通过画图描述出 TaF_8^{3-} 离子中 d 轨道的晶体场分裂情况。假设只有自旋的影响，则此离子是处于高自旋还是低自旋？

解答 立方体(图 26.4(a))的晶体场与四方体(图 26.4(c))的晶体场类似。把一个四配体原子组转动 45°(图 26.4(b))，不影响关于 z 轴对称的 d_{z^2} 轨道的能量。因为 d_{xy} 轨道和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道要么比一个四配体原子组高要么比其低，且与另外一个四配体原子组成 45°角，所以其在场中简并为同一能量级。因为 d_{xz} 轨道和 d_{yz} 轨道直接与一个四配体原子组相连，所以其从立方场能量中分裂到同一能级。

图 26.4(d)中给出最终的相对能级情况，Ta^V 中没有剩余的 d 电子，所以也就没有自旋。

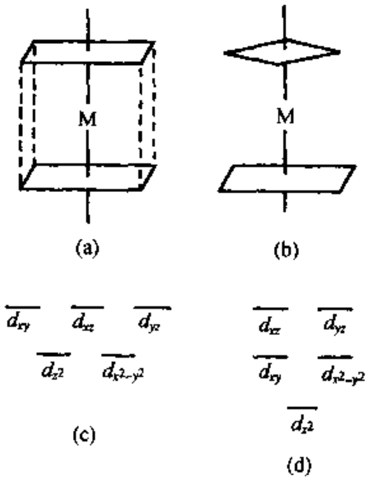


图 26.4

26.44 求在金(Ⅲ)和 Cl^- 的含量分别为 0.010mol/L 和 1.0mol/L 的溶液中，Au^{3+} 的浓度为多少？

$$Au^{3+}+3e^- \longrightarrow Au \qquad E^\ominus=1.50\ V$$

$$AuCl_4^- + 3e^- \longrightarrow Au + 4Cl^- \qquad E^\ominus = 0.994\ V$$

解 把第二个反应的 $E^\ominus$ 按第一个反应的 E 的形式求：

$$E = E^\ominus - \left(\frac{0.0592}{n}\right)\left(\log\frac{1}{[Au^{3+}]}\right) \qquad 0.994 = 1.50 - \left(\frac{0.0592}{3}\right)\left(\log\frac{1}{[Au^{3+}]}\right)$$

$$\log[Au^{3+}] = -25.6 \qquad [Au^{3+}] = 2\times10^{-26}\ mol/L$$

26.45 过渡元素在离子交换树脂中的洗脱顺序与镧系元素相平行，试作解释。

解 因为过渡元素的离子的大小差异与镧系元素相平行，则其洗脱顺序也是相平行的。

26.46 为什么镧系元素的氧化物 Ln_2O_3 不具有同 Al_2O_3 一样的酸性？

解 镧系元素位于周期表的下方且都处于ⅢA 族，因此它们的碱性比铝强(因为其原子半径大，更易失去价电子)。

26.47 说明为什么镧系元素的+3 价离子中只有 Gd^{3+} 的磁距与由单自旋公式计算的值相同？

解 镧系元素的+3 价离子次外层($4f$)上的轨道没有填满，其上电子的轨道角动量对整个原子的磁距有贡献，而 Gd^{3+} 的次外层是半充满的，则其整个轨道角动量为 0，正是因为没有轨道角动量其对离子的磁距贡献，所以符合单自旋公式计算的结果。

26.48 在镧系元素中哪个的+3 价离子最易于与二氯化铬反应？其产物是什么？并作解释。

解 镧系元素中最易于与强还原剂反应的是具有稳定的+2 价的元素——Sm，Eu 和 Yb。

26.49 锎元素能够自发地裂变：${}^{252}_{98}Cf \longrightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{106}_{42}Mo + 4{}^{1}_{0}n$。已知各单位核子的结合能分别为 7.50，8.25 和 8.50MeV，则估算在这一裂变过程中所释放出的能量为多少？

解

BE/核子		核子个数		总 BE
7.50	×	252	=	1890
8.25	×	142	=	1171
8.50	×	106	=	901
0	×	1	=	0

释放出的能量约等于产物与反应物的总结合能之差：1890－1171－901＝－182MeV，即约释放出 180MeV 的能量。

26.50 在反应堆中质量为多少的钆能够与 1.00g 镉减少的中子通量相同？已知钆的截面为 46kb。

解 试样是通过吸收中子而使中子通量减少的，所吸收的中子数量等于核数乘以各截面值。表 24.3 中给出了镉的截面为 2.4kb。则镉与钆的 $N\sigma$ 应相等。

$$N(Cd) = (1.00g)\left(\frac{1\ mol}{112.4g}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\ 个原子}{mol}\right) = 5.36\times10^{21}\ 个原子$$

$$N(Gd) = (xg)\left(\frac{1mol}{157.25g}\right)\left(\frac{6.02\times10^{23}\ 个原子}{mol}\right) = (3.83\times10^{21})x\ 个原子$$

$$N(Cd)\sigma(Cd) = N(Gd)\sigma(Gd)$$

$$x = (1.00g)\left(\frac{157.25g}{112.4g}\right)\left(\frac{2.4kb}{46\ kb}\right) = 0.073g = 73mg$$

26.5 冶金学

26.51 采用下列各方法富集的矿分别具有什么特性：(a)用碱沥滤；(b)用酸沥滤；(c)浮选法；(d)用淘盘选淘。

解 (a)金属必须为两性(或酸性)才能溶于碱中，从而与脉石和别的金属分离开。(b)金属必须是以碱性氧化物，氢氧化物或碳酸盐的形式存在。(c)矿必须在油中比在肥皂水中更湿，例如许多硫化物。(d)矿必须比脉石重(见题 26.58(d))，从而在水洗时能够留下来。

26.52 在地壳中有很多种铝矿，但只有矾土矿是作为冶炼金属铝的主要原料，试作解释。

解 因为只有矾土矿中铝的含量比较高，冶炼在经济上是可行的。

26.53 用碳把氧化铁还原成生铁，在炼钢过程中要把过量的碳氧化除掉，但最后在钢中还要加入碳。问为什么第二步是必须的，而不能与第一步或第三步相合并？

解 因为先把钢中的碳全除去，可以在后来加入一定量的碳来更精确地控制成品钢中的碳含量。

26.54 在炼钢中"basic"表示下列哪个意思：(a)基础的；(b)碱的；(c)非合金的；(d)重要的？

解 (b)其意思为"碱的"。碱性炉衬能够与酸性杂质反应，使其从熔化物中分离出。

26.55 炉衬要有什么特点？说明在什么情况下用 SiO_2 而不用 CaO 或 MgO 作为炉衬材料？

解 炉衬必须要有很高的熔点。其为酸性还是碱性取决于其所要除去杂质类型。若要除去酸性杂质，如 SO_2 或 P_4O_{10}，则须用碱性炉衬——CaO 或 MgO；若要除去碱性杂质，如金属氧化物，则须用酸性炉衬——SiO_2。

26.56 写出采用下列各方法冶炼的一种金属：(a)真空蒸馏法；(b) Mond 法；(c)电解法；(d) van Arkel 法；(e)区域精制法。

解 (a) Mg　(b) Ni　(c) Cu　(d) Zr　(e) Ga

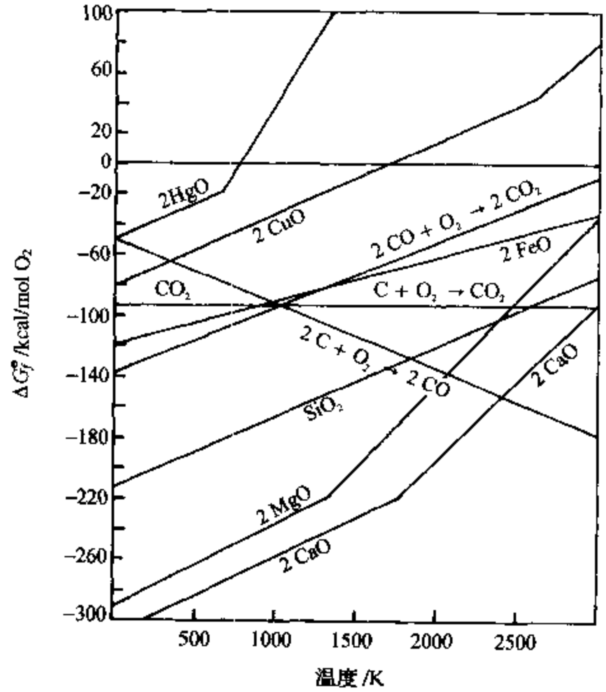


图 26.5

26.57 运用表 26.5 预测当温度大于多少时 CuO 能够被炽热的空气所还原？

解 在 1 700K 时 CuO 分解反应的 ΔG 等于 0，则当温度大于此值时 CuO 不稳定，也即能够被炽热的空气所还原。

26.58 解释下列各名词：(a)克拉；(b)合金；(c)矿；(d)脉石；(e)炉渣；(f)钢；(g)低共熔点；(h)低共熔混合物。

解 (a)量金单位，指每 24 单位金合中所含金的单位数；(b)金属的混合物，或金属与非金属的具有金属特性(例如具有光泽和较高的电导率)的混合物；(c)能从中经济地提取出金属的原料；(d)矿中的杂质；(e)除去脉石后的矿经还原所得的副产品；(f)铁和碳的合金，还含有一些别的成分，比纯铁的硬度大；(g)低共熔合金以与液态相同的成分固化时的温度；(h)指能固化成与纯晶体相似的混合物的合金，当组分保持不变从液态发生固化时其温度恒定。

26.59 运用表 26.5 预测当温度为多少时能够由碳来还原制取镁，并说明其产物是什么？

解 在温度约为 2 050K 时能发生反应：$2C+O_2 \longrightarrow 2CO$ 和 $2MgO \longrightarrow 2Mg+O_2$，所以其产物

为 CO 和 Mg($C+O_2 \longrightarrow CO_2$ 在更高的温度下进行)。

26.60 说明如何由氢氧化钠和金属铁来制备金属钠(化学文献中已报道的方法)。

解 ☞ 室温下反应在热力学上是不能正向进行的,其平衡向左偏移很大。但是如果把此平衡体系加热到温度足够高并不断取走氢气和钠蒸气时平衡就会向右移动。这一反应在化学文献中已有报道。

26.61 解释下列各名词:(a)耐火材料　(b)白口铁　(c)碱性金属　(d)机械碰撞　(e)钟乳石　(f)石笋。

解 ☞ (a) 耐火材料能忍受高温而不损坏,例如用作炉衬的材料。(b) 白口铁是在钢的表面镀上一层锌以增加其抗腐蚀性。(c) 碱性金属能与酸性矿反应生成氢气,且作为碱而不是酸进行氧化反应。(d) 机械碰撞是指在火花塞产生的火花点燃空气与油的混合物前,由于内燃机中的不完全反应而造成的微小爆炸。(e) 钟乳石是指由于长时间的沉积作用而在大理石洞穴顶部形成的呈冰柱状的碳酸钙沉积物。(f) 石笋同钟乳石的形成机理一样,只是位于大理石洞穴的底部。

26.62 在炼钢中,金属锰被用来作为还原氧化铁和硫化铁的净化剂,试列出采用金属锰的两个原因。

解 ☞ (1)锰的还原性足够强能够与铁的氧化物和硫化物反应;(2)少量的反应产物溶于金属中不会对晶格产生破坏(大量的 MnO 或 MnS 能够形成炉渣从熔溶的金属中分离),过量的金属锰能够对铁起到阴极保护作用。

第 27 章 配位化合物

27.1 配位层的特性

27.1 共价键和配位共价键的区别是什么？在 NH_4^+ 离子中分别有多少个共价键和配位共价键？如何对其进行区分？

解答 配位共价键是指一对电子由两个原子共享，且此电子对是由其中的一个原子提供的；共价键是指一共用电子对，一旦形成这两种键就没有区别。在 NH_4^+ 离子中有四个共价键，其中有一个是配位共价键。

27.2 八面体共有几个面？几个角？具有八面体配位结构的中心离子的配位数是多少？

解答 顾名思义八面体有八个面，但只有六个角。因为配位体处于八面体的角上，所以具有八面体配位结构的金属的配位数是六。

27.3 在无限稀的溶液中 $CoBr_3 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ 的摩尔电导率为 $420cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$，由此推导此配位化合物的组成。

解答 此电导率与(3+，1−)的电解质相对应；所以配位化合物可表示为 $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}(Br^-)_3$，或为更简单的 $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$。

27.4 求下列配位化合物的中心原子的配位数分别是多少？

(a) $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 中的钼 (b) $Cu(en)_2^{2+}$ 中的铜(en 为乙二胺)

解答 (a)8 (b)4

27.5 配平方程式：

$$AgCl(s) + NH_3 \longrightarrow$$

解答

$$AgCl(s) + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

27.6 把下列各物质按摩尔电导率递增的顺序排列：(a) $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

(b) $[Cr(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (c) $[Cr(NH_3)_5(NO_2)]_3[Co(NO_2)_6]_2$

(d) $Mg[Cr(NH_3)(NO_2)_5]$

解答 离子数及其电荷数越多其电导率越大，则按摩尔电导率递增的顺序排列为：b<a<d<c。

27.7 指出下列各金属中心离子的特征配位数：(a) Cu^{I} (b) Cu^{II} (c) Co^{III} (d) Al^{III} (e) Zn^{II} (f) Fe^{II} (g) Fe^{III} (h) Ag^{I}。

解答 (a) 2 (b) 4 (c) 6 (d)6，有时为 4 (e) 4 (f) 6 (g) 6 (h) 2

27.8 指出下列各配位离子中金属中心离子的氧化数：(a) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (b) $[CuBr_4]^{2-}$

(c) $[Cu(CN)_2]^-$ (d) $[Cr(NH_3)_4(CO_3)]^+$ (e) $[PtCl_4]^{2-}$

(f) $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ (g) $Fe(CO)_5$ (h) $[ZnCl_4]^{2-}$ (i) $[Co(en)_3]^{2+}$

解答 金属中心离子的氧化数与各配位体的价态之和等于配位离子的总电荷数，则(a) +2 (b) +2 (c) +1 (d) +3 (e) +2 (f) +3 (g) 0 (h) +2 (i) +2

27.9 标明下列各配位离子的电荷数：(a) $[Fe^{III}(CN)_6]$ (b) $[Pt^{IV}(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]$

(c) $[Cr^{III}(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]$ (d) $[Pd^{II}(en)Cl_2]$ (e) $[Al(H_2O)_2(OH)_4]$

解答 (a) 3− (b) 2+ (c) 1+ (d) 0 (e) 1−

27.10 EDTA 的二氢钙盐可以用做铅中毒的解药。试解释其原因，并说明为什么用其钙盐而不直接用酸本身？

解答 EDTA 能与人体中的铅离子配合，生成无害的物质排出体外。用钙盐而不直接用酸本身是因为过量的 EDTA 会与人体中的钙离子发生配合。

27.11 指出下列各配位离子中金属中心离子的氧化数：(a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (b) $Ni(CO)_4$

(c) $[CuCl_4]^{2-}$　(d) $[Ag(CN)_2]^-$　(e) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$

解 (a) +3　(b) 0　(c) +2　(d) +1　(e) +3

27.12 在(顺式)-$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$的光谱中存在金属-氯的振动红外光谱带，这表明金属与配位体间是什么成键类型？

解 红外光谱带的存在表明其间是共价键。

27.13 说明为什么(2+，1−)型电解质的摩尔电导率要比(1+，1−)型电解质的大？

解 因为每摩尔(2+，1−)型电解质中有 3mol 离子，且其中一个为正二价；而每摩尔(1+，1−)型电解质中有 2mol 离子，且均为一价。

27.14 某新制备的 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 溶液不导电，试由其结构说明其是强电解质还是弱电解质？

解 因其不导电，所以为弱电解质，其上只存在共价键。又因为此化合物中不含离子，所以以共价键形式结合的氯原子也处于配位球中。

27.15 当把含有 K_2SO_4 和 $Al_2(SO_4)_3$ 的溶液蒸发结晶后得到成八面体的 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体。试说出一种能够验证其是否为配位化合物的具体实验方法，并指出当分别为是和不是时的情况。

解 可通过测量溶液的导电率，如果其离子的导电率等于 K_2SO_4 溶液和 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液的导电率之和，则说明此化合物在溶液中完全电离，也即其不是配合物。

27.16 对下列各种现象做出解释：(a)存在配合物$[CuCl_4]^{2-}$，而不存在$[CuI_4]^{2-}$；(b)金不溶于普通的酸中却能溶于王水($HCl+HNO_3$)中；(c)金属铜能溶于 KCN 的水溶液中，同时释放出氢气；(d)因为当螯合环上的原子数超过 6 个时，其一般都不太稳定，所以一个二齿螯合配体不能取代两个位于平面正方形配合物反式位置的单齿配体。

解 (a)因为 I^- 能把 Cu^{II} 还原为 Cu^I；(b)主要是因为王水能与金形成配合离子 $AuCl_4^-$，从而使金被氧化；(c)因为 $Cu(CN)_4^{2-}$ 离子的稳定性极大，从而使铜的氧化还原电势 E 降得很低，以致于其能被水所氧化；(d)对于一个五原子链状二齿配体来说，平面正方形的两个反式位置太远了。

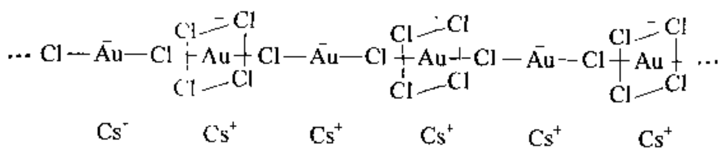
27.17 求 $0.0100mol \cdot kg^{-1}$的$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 将使溶液的凝固点下降多少？

解 一分子化合物溶于水中离解为四个离子(一个配离子和三个氯离子)，忽略离子间的相互作用，溶液中离子的质量摩尔浓度为 $0.0400mol \cdot kg^{-1}$，则溶液的凝固点下降为

$$\Delta t = km = (-1.86℃/mol \cdot kg^{-1})(0.0400mol \cdot kg^{-1}) = -0.0744℃$$

27.18 经验式为 $CsAuCl_3$ 的化合物具有抗磁性，且其上不存在金属-金属键，则(a)化合物中 Au 为+2 价吗？(b)写出其可能存在的一种结构。

解 (a)具有抗磁性表明化合物中的电子均是成对的，任一含有一个 Au(Ⅱ)原子的化合物都必具有一个单电子，从而不具有抗磁性，所以化合物中不存在 Au(Ⅱ)。(b)此化合物中必定至少存在两种氧化态的 Au 离子，最有可能的就是一个 Au(Ⅰ)和一个 Au(Ⅲ)，因其均为稳定态。则此化合物实际上是由 $AuCl_2^-$ 和 $AuCl_4^-$ 离子构成的一个链，见下图：



27.2 配位化合物的命名

27.19 给下列各化合物命名：(a) $[FeCl_2(H_2O)_4]^+$　(b) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
(c) $[CrCl_4(H_2O)_2]^-$

解 (a)四水二氯合铁(Ⅲ)离子　(b)二氯二氨合铂(Ⅱ)　(c)二水四氯合铬(Ⅲ)离子

27.20 给下列各化合物命名(其中 en=乙二胺，py=吡啶)。(a) $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$

(b) $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$　(c) $[Pt(py)_4][PtCl_4]$　(d) $K_2[NiF_6]$　(e) $K_3[Fe(CN)_5CO]$
(f) $CsTeF_5$

解 (a)硫酸一溴五氨合钴(Ⅲ)
(b)氯化二氯二乙二胺合铬(Ⅲ)
(c)四氯合铂(Ⅱ)化四吡啶合铂(Ⅱ)
(d)六氟合镍(Ⅳ)化钾
(e)一羰基五氰合铁(Ⅱ)化钾
(f)五氟合碲(Ⅳ)化铯

27.21 写出下列各化合物的化学式。
(a)亚硝酸一溴三氨合铂(Ⅱ)
(b)一水二氯二乙二胺合钴(Ⅱ)
(c)溴化一硫酸五氨合钴(Ⅲ)
(d)六氟合铂(Ⅳ)化二钾
(e)氯化二溴四水合铬(Ⅲ)
(f)七氟合锆(Ⅳ)化三氨

解 (a) $[Pt(NH_3)_3Br]NO_2$　(b) $[Co(en)_2Cl_2]\cdot H_2O$　(c) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$
(d) K_2PtF_6　(e) $[Cr(H_2O)_4Br_2]Cl$　(f) $(NH_4)_3[ZrF_7]$

27.22 给下列各化合物命名。(a) $[Co(en)_2(CN)_2]ClO_3$　(b) $K_4[Co(CN)_6]$
(c) $[Ni(NH_3)_6]_3[Co(NO_2)_6]_2$

解 (a)氯酸二氰二乙二胺合钴(Ⅲ)
(b)六氰合钴(Ⅱ)化钾
(c)六硝基合钴(Ⅲ)化六氨合镍(Ⅱ)

27.23 写出下列各化合物的化学式。(a)二氯四氨合铑(Ⅲ)离子　(b)四羟基六水合铝(Ⅲ)离子　(c)四氯合锌(Ⅱ)离子　(d)硝酸铝　(e)四氯二氨合铬(Ⅲ)化六氨合钴(Ⅲ)

解 (a) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$　(b) $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$　(c) $[ZnCl_4]^{2-}$　(d) $Al(NO_3)_3$
(e) $[Co(NH_3)_6][Cr(NH_3)_2Cl_4]_3$

27.24 写出下列各化合物的化学式。(a)溴化六氨合钴(Ⅲ)　(b)四氯合锌(Ⅱ)化二溴四氨合钴(Ⅲ)　(c)二氯二氨合铂(Ⅱ)

解 (a) $[Co(NH_3)_6]Br_3$　(b) $[Co(NH_3)_4Br_2]_2[ZnCl_4]$　(c) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

27.25 给下列各离子命名。(a) $[PdBr_4]^{2-}$　(b) $[CuCl_2]^-$　(c) $[Au(CN)_4]^-$
(d) $[AlF_6]^{3-}$　(e) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$　(f) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$　(g) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

解 (a)四溴合钯(Ⅱ)络离子　(b)二氯合铜(Ⅰ)络离子　(c)四氰合金(Ⅲ)络离子　(d)六氟合铝(Ⅲ)络离子　(e)六氨合铬(Ⅲ)络离子　(f)四氨合锌(Ⅱ)络离子　(g)六氰合铁(Ⅲ)络离子

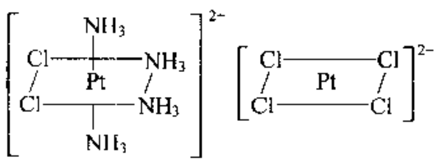
27.26 给下列各化合物或离子命名。(a) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2-}$　(b) $Cr(CO)_6$
(c) $[Co(en)Cl_3(H_2O)]$　(d) $[Co(NH_3)_5CO_3]_2(CuCl_4)$　(e) $Fe[PtCl_4]$

解 (a)二氯四氨合铂(Ⅳ)离子　(b)六羰基合铬(0)　(c)一水三氯一乙二胺合钴(Ⅲ)
(d)四氯合铜(Ⅱ)化一羧基五氨合钴(Ⅲ)　(e)四氯合铂(Ⅱ)化铁(Ⅱ)

27.27 写出下列各化合物或离子的化学式。(a)氯化二氯四水合铬(Ⅲ)　(b)硫酸一氯一溴四氨合钴(Ⅲ)　(c)六氰合铁(Ⅱ)化二氨合银(Ⅰ)　(d)四氯合铅(Ⅱ)化二氯二乙二胺合铬(Ⅲ)　(e)四氯合铂(Ⅱ)化(顺一)二氯四氨合铂(Ⅳ)　(f)四氯合金(Ⅲ)化铝
(g)二乙二胺合铜(Ⅱ)离子

解 (a) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$　　(b) $[Co(NH_3)_4BrCl]_2SO_4$　　(c) $[Ag(NH_3)_2]_4[Fe(CN)_6]$

(d) $[Cr(en)_2Cl_2]_2[PdCl_4]$　(e)

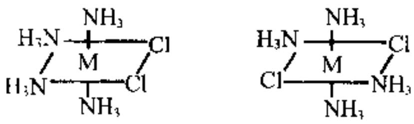


(f) $Al[AuCl_4]_3$　　(g) $[Cu(en)_2]^{2+}$

27.3 配位化合物的异构现象

27.28 写出八面体配合物$[MCl_2(NH_3)_4]$的异构体。

解 见图 27.1



顺式　　反式

图 27.1

27.29 分子式为 $Co(NH_3)_5CO_3Cl$ 的化合物可能是碳酸盐也可能是氯化物；写出其可能的结构式并命名。

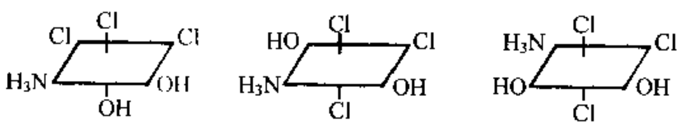
解

$[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$　　氯化一碳基五氨合钴(Ⅲ)

$[Co(NH_3)_5Cl]CO_3$　　碳酸一氯五氨合钴(Ⅲ)

27.30 配位离子$[Cr(NH_3)(OH)_2Cl_3]^{2-}$可能有多少异构体？

解 如图 27.2 有三个：

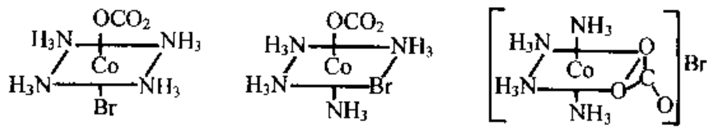


Cl,OH 均为顺式　　Cl,OH 均为反式　　Cl 反式，OH 顺式

图 27.2

27.31 化学式为 $Co(NH_3)_4CO_3Br$ 的化合物可能有三个异构体。(a)写出它们的可能结构。并说明如何用下列方法对其进行区别：(b)化学方法；(c)仪器。

解 (a)见图 27.3　(b)可以由离子的特性把第三个异构体与其他两个区别出来，也即加入 Ag^+ 后看其是否会有 AgBr 沉淀生成。　(c)因为单齿和双齿羧基的吸收方式不一样，所以可用红外光谱法对其进行区别。另外用导电率很容易把离子型和非离子型化合物区别开来。



(i)　　(ii)　　(iii)

图 27.3

27.32 指出结构为平面正方形的配离子$[Pt(NH_3)(NH_2OH)py(NO_2)]^+$可能有多少异构体？并分别画出来。

解 可能有三种异构体，如图 27.4 所示。

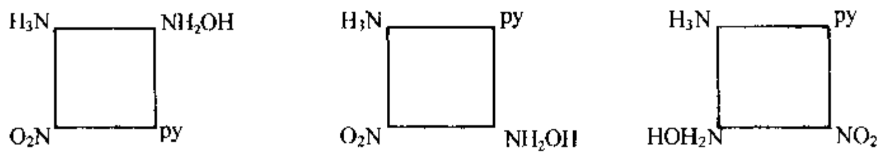


图 27.4

27.33 已知 $Co(en)Cl_2Br_2$ 有四个异构体，分别画出其结构式。

解 如图 27.5 所示。

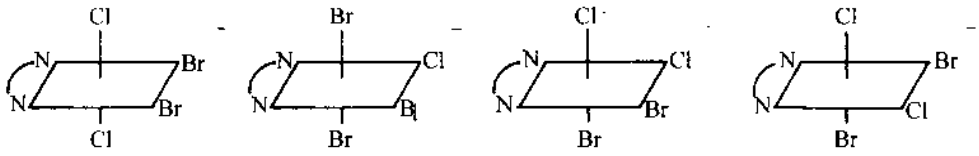


图 27.5

27.34 指出[$Rh(py)_3Cl_3$]可能有多少几何异构体？

解 如图 27.6 所示，它只可能有二种同分异构体。

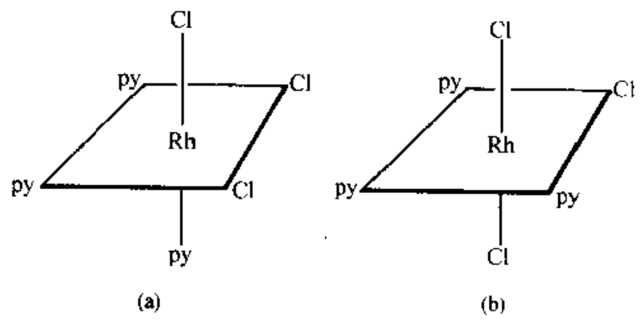


图 27.6

27.35 已知反应[$CoCl_2(NH_3)_4$]$^+$ + Cl^- ⟶ [$CoCl_3(NH_3)_3$] + NH_3 所得产物中配合物只为一种异构体，则其反应物中的配离子是顺式还是反式的？

解 为反应物的络离子中的二个氯离子必定处于反式位置，因为只有这样其他位置才是等价的。如果反应物中的配离子为顺式的，则生成物中的第三个氯离子可以取代一个氨而产生顺式和反式两种异构体。

27.36 当把[$Ni(NH_3)_4$]$^{2+}$用浓 HCl 处理时，生成分子式同为 $Ni(NH_3)_2Cl_2$ 的两种化合物（Ⅰ和Ⅱ）。把Ⅰ放入稀 HCl 中煮沸其可转化为Ⅱ，Ⅰ的溶液与草酸反应可生成 $Ni(NH_3)_2(C_2O_4)$，而Ⅱ不与草酸发生反应。由此推断Ⅰ和Ⅱ的构型及镍(Ⅱ)配合物的几何形状。

解 Ⅰ为顺式异构体，易于与草酸根反应生成环形螯合物，Ⅱ为反式异构体，不能与草酸根反应生成环形螯合物。Ⅰ和Ⅱ的几何构型均为平面正方形。

27.37 除了用 X 射线衍射外，还有什么方法能够区分下列各对异构体？

[$Co(NH_3)_6$][$Cr(NO_2)_6$]　和　[$Cr(NH_3)_6$][$Co(NO_2)_6$]

[$Cr(NH_3)_6$][$Cr(NO_2)_6$]　和　[$Cr(NH_3)_4(NO_2)_2$][$Cr(NH_3)_2(NO_2)_4$]

解 第一对可用电解其水溶液的方法来区分，其一是钴(Ⅲ)的配位离子向阴极移动，且在阴极上析出钴，另一个是铬的配离子向阴极移动，且在阴极上析出铬。第二对可由其导电率来区分，前者为形如(3+，3−)型的电解质，后者为形如(1+，1−)型的电解质。

27.38 写出 $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ 的九种聚合物异构体的化学式。

解 [$Co(NH_3)_4(NO_2)_2$][$Co(NH_3)_2(NO_2)_4$]　　[$Co(NH_3)_5(NO_2)$]$_3$[$Co(NO_2)_6$]$_2$

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$　　$[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_3[Co(NO_2)_6]$　　$[Co(NH_3)_6]_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]_3$

$[Co(NH_3)_5(NO_2)][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$　　$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$

$[Co(NH_3)_5(NO_2)][Co(NH_3)(NO_2)_5]$

27.39 (a)求出每千克水中含有 24.8g 下列各物质所构成的溶液的凝固点：

(i) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$　(ii) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(No_2)_4]$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]\cdot[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$

(b)写出 17.19 题中化合物的经验式。(c)聚合物型异构体属于哪种类型的化合物？试作说明。(d)解释为什么不能用凝固点降低的方法区分此类型的化合物，而别的类型的化合物却可用此方法来区分？(e)试说出一种能对聚合物型异构体进行区分的方法。

解 (a) (i) $(24.8g)\left(\frac{1mol}{248g}\right)=0.100mol$

$\Delta t=(0.100mol)(1.86℃/mol)=0.186℃$；　$t=-0.186℃$

(ii) $(24.8g)\left(\frac{1mol\ 化合物}{496g}\right)\left(\frac{2mol\ 离子}{1mol\ 化合物}\right)=0.100mol\ 离子$

$\Delta t=0.186℃$；　$t=-0.186℃$

(iii) $(24.8g)\left(\frac{1mol\ 化合物}{744g}\right)\left(\frac{3mol\ 离子}{mol\ 化合物}\right)=0.100mol\ 离子$

$\Delta t=0.186℃$；　$t=-0.186℃$

(b)$CoN_6H_9O_2$ 和 CH。(c)因为不能用凝固点降低的方法区分分子量不同的聚合物型异构体，所以其属于配位化合物。(d)对于复杂化合物其 i 值基本上与单位分子所含的离子数成正比，而(共价)有机化合物的 i 均为 1。(e)可用其导电性。

27.40 说出一水氯化一羰基一水四氨合钴(Ⅲ)的同分异构体的类型。

解 它可能存在几何、水合、配位等异构体，羰基也可能存在单齿和双齿这两种情况。其同分异构体的类型为$[Co(NH_3)_4(CO_3)]Cl\cdot 2H_2O$ 及下列各同分异构体的顺式和反式两种情况：$[Co(NH_3)_4(CO_3)Cl]\cdot 2H_2O$,$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]CO_3\cdot Cl$,$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]CO_3\cdot H_2O$, $[Co(NH_3)_4(CO_3)(H_2O)]Cl\cdot H_2O$。

27.41 两化合物的经验式均为 $Cr(NH_3)_3(NO_2)_3$。其一的水溶液不导电，而另外一个的水溶液却具有导电性。则导电的那个分子量最低可能为多少？而不导电的那个分子量最高可能为多少？

解 分子量最低的导电聚合物是分子量为 482 的二聚物。分子量最高的不导电的聚合物是分子量为 241 的单聚物。

27.42 化合物 $Co(NH_3)_3(H_2O)(NO_2)(OCl)Br$ 存在着多种同分异构体。至少写出 10 种同分异构体的结构式，并指出其类型。

解 必须考虑的有几何构型、旋光性、键合、配位及水合物等几种情况(如图 27.7 所示)。除此之外，当硝基不是以氮原子而是以氧原子与环相连时，又产生五种异构体；而当硝基与溴原子互换时又有五种不同的异构体产生。

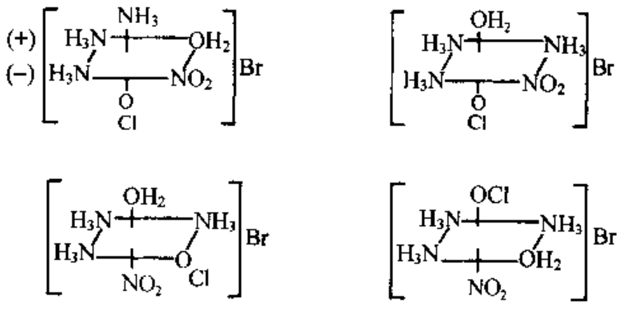


图 27.7

27.43 写出$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$的所有聚合物型异构体的分子式。

解☞ $[Pt(NH_3)_4][Pt(NO_2)_4]$　$[Pt(NH_3)_3(NO_2)][Pt(NH_3)(NO_2)_3]$

$[Pt(NH_3)_3(NO_2)]_2[Pt(NO_2)_4]$　$[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)(NO_2)_3]_2$

27.44 画出图 27.8 所示的化合物的镜面结构，并说明其是否具有旋光性。

解☞ 见图 27.9，可见此两个同分异构体具有旋光性。

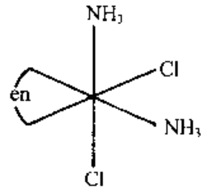


图 27.8

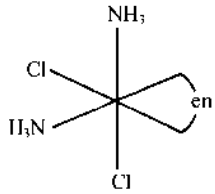


图 27.9

27.45 有些配位体具有多个配位数，也即可有多个原子与中心原子或离子配合，其分别占据配合物的不同部位。乙二胺(简写为 en)即为此种配位体，其上的两个氮原子参与配位，且必占据顺式位置。则$[Cr(en)_2Cl_2]^+$存在多少个几何异构体？其中哪个表现出旋光性？

解☞ 有顺式和反式两种几何异构体(见图 27.10)。可以用一个弧来代表乙二胺，当保持氯原子位置不变而调整其他弧的位置时，能够得到(a)和(b)两种成镜面对称的异构体，及不具有镜面对称结构的(c)。也即只有顺式同分异构体具有旋光性，而反式同分异构体只有一个。

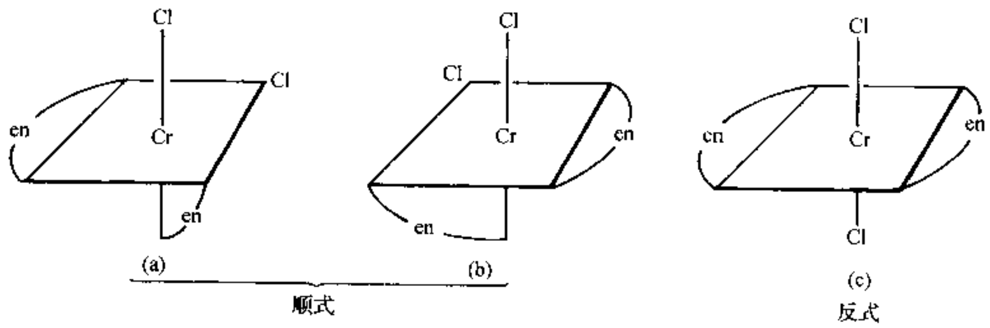


图 27.10

27.46 预测$[Ir(en)_3]^{3+}$是否具有旋光性异构体。如果有的话，则通过画图来说明这两个旋光性异构体不是同一种化合物的简单旋转。

解☞ 见图 27.11，其有两个旋光性异构体。如果你用木板、棍子和管子清洁器搭成一个异构体的模型，则在不弄断键的情况下无论你如何旋转均得不到另外一个异构体。

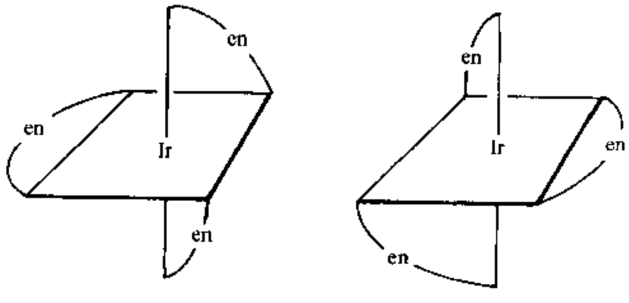


图 27.11

27.47 已知配离子$[Co(en)Br_2I]$具有两个旋光性同分异构体，则分别画出其结构式。

解 ☞　如图 27.12 所示。

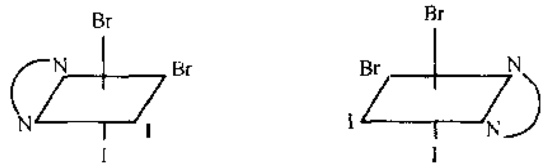


图 27.12

27.48　为了证明旋光性与分子中是否存在碳原子无关，Werner 制备了$[Co\{(HO)_2Co(NH_3)_4\}_3]^{6+}$。画出此配离子的结构式并说明 Werner 是如何解释其旋光性的。

解 ☞　见图 27.13。因为同 $Co(en)_3{}^{3+}$ 一样，此配离子具有不可叠加的镜面结构，所以其具有旋光性。

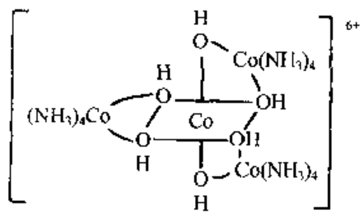


图 27.13

27.49　已知配离子$[M(CN)(NO_2)(H_2O)(NH_3)]^+$ 具有旋光性，则其配位层结构具有什么特征？

解 ☞　此配位层不会是平面结构，其可能为四面体结构。因为大部分简单四配位体配合物的结构为平面形或四面体形，但这里不能证明其一定是四面体结构。

27.50　画出 $Co(en)Cl_3Br^-$ 的几何和旋光异构体。

解 ☞　见图 27.14。其没有旋光异构体，但有两个几何异构体，一个是两个氯原子呈反式，另一个是氯原子和溴原子呈反式。

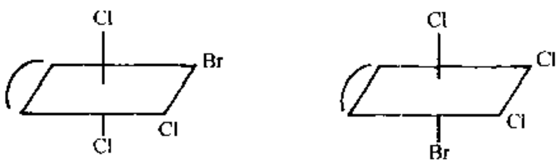


图 27.14

27.51　指出下列各配合物的所有同分异构体的类型：(a) $[Cr(NH_3)_4Br_2]^+$
(b) $[Cr(NH_3)_4Br_2]NO_2$　(c) $[Cr(en)_2Cl_2]^+$　(d) $[Cr(en)_3]^{3+}$
(e) $[Cr(NH_3)_4ClBr]Br$

解 ☞　(a)见图 27.15，其为两个几何异构体(反式-顺式)。(b)有三个几何异构体：两个溴原子位于配位层内，一个溴原子和一个硝基位于配位层内，一个溴原子和一个亚硝基位于配位层内；同时还存在配位异构体和键合异构体。亚硝基通过氧原子相连；硝基通过氮原子相连。共有六个同分异构体。(c)存在几何异构体，且在顺式异构体中存在旋光异构体，共计有三个异构体。(d)可能存

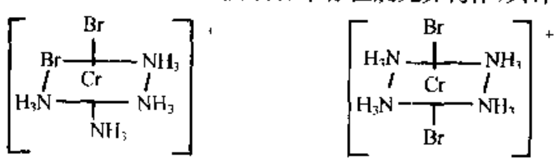


图 27.15

在两个旋光异构体。(e)存在几何异构体和配位异构体——即顺式-反式氯溴代和顺式-反式两溴同分异构体共四种。

27.52 从图 27.16 中选出一对(a)几何异构体　(b)旋光异构体　(c)同一结构。

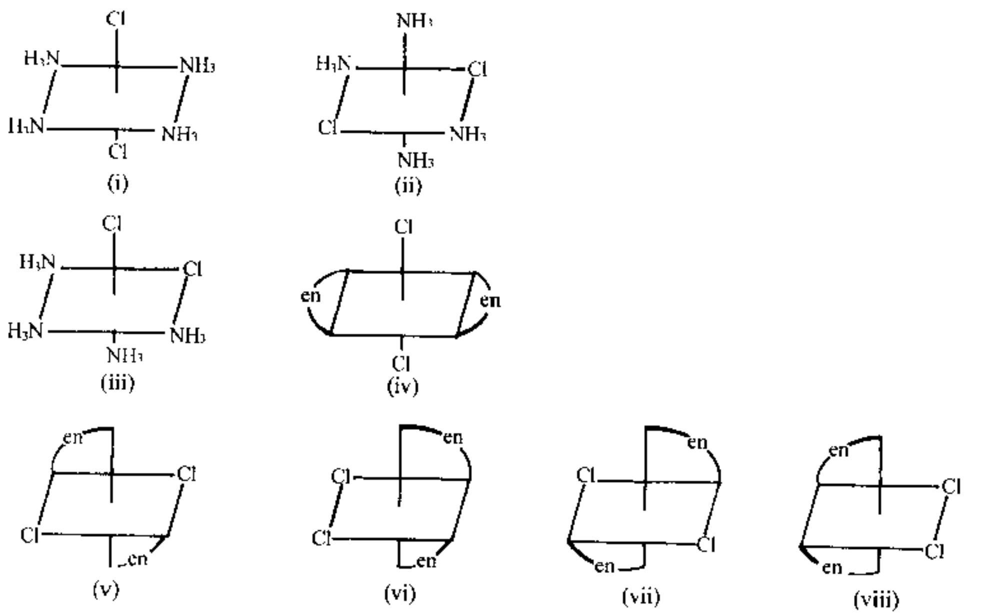


图 27.16

解答　(a)i 和 iii;iv,vi 和 viii 均为几何异构体。(b)vi 和 viii 为旋光异构体。(c)i 和 ii;iv,v 和 vii 均为同一结构。

27.53 在图 27.17 中哪个离子具有旋光性?

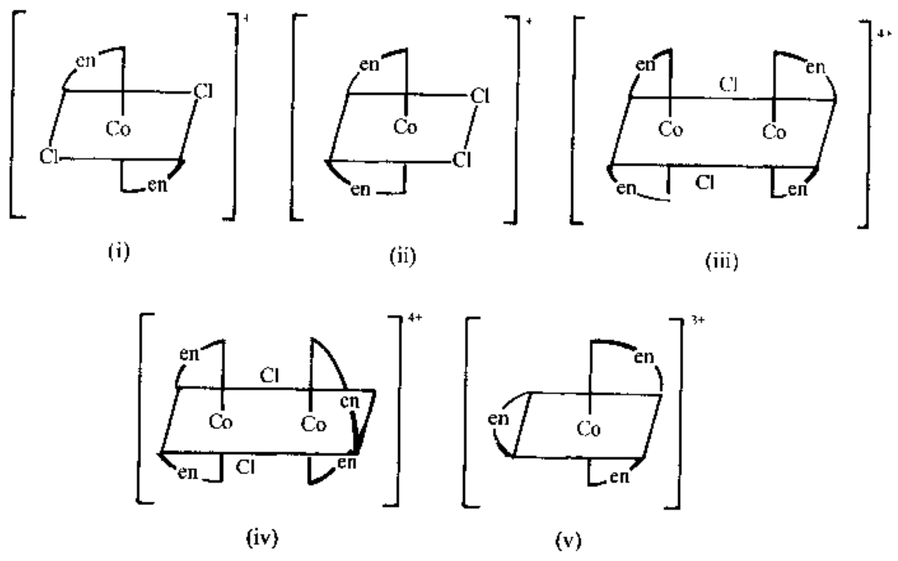


图 27.17

解答　ii 和 v 具有旋光性。

27.54 指出图 27.18 中各对异构体的类型,如果不存在同分异构体则写"无"。

解答　(a)几何异构体　(b)无　(c)无　(d)无　(e)旋光异构体。

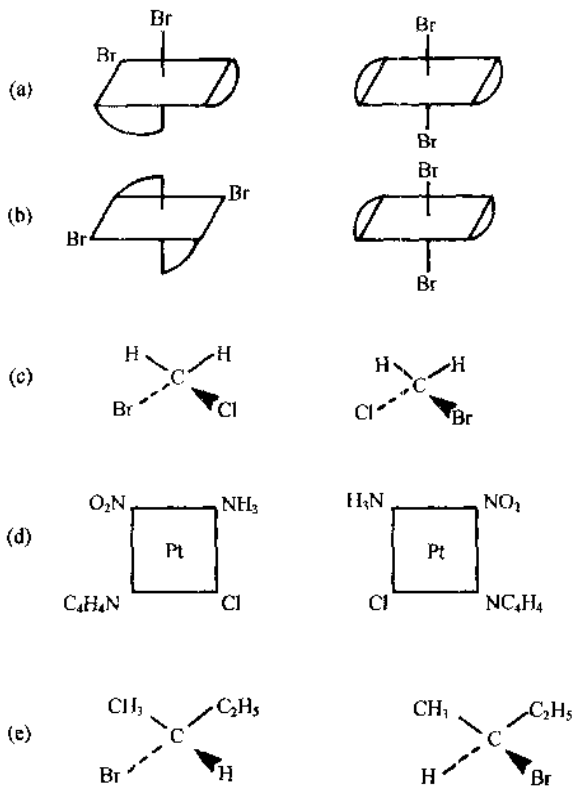


图 27.18

27.55 旋光异构体和几何异构体均不能用质谱法进行区分，试说出一个理由。

解析 因为不同类型异构体的所有原子均与同样的其他原子相连，所以当分子分裂时其产生相同的碎片。

27.56 $[Pt\{NH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH_2\}\{NH_2C(CH_3)_2CH_2NH_2\}]^{2+}$ 是由不具有旋光性的物质制取来的，但其却具有旋光性。说明如何由此证明此铂的配位层不是四面体结构。能否由此证明其为平面正方形结构？

解析 如果此配合物为如图 27.19(a)所示的四面体结构，则其为一个呈平面对称的两个五元环。但是因为其具有旋光性，所以不可能为此结构。其实际上可为图 27.19(b)所示的平面配位层结构，但由其旋光性并不能表明其必为平面结构，也可能有其他不同的结构。

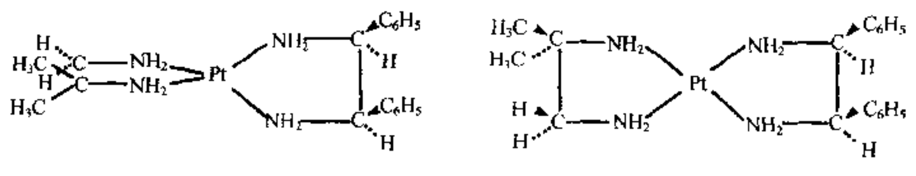


图 27.19

27.57 已知配离子$[Co(en)_3]^{3+}$存在两种旋光异构体，说明由此能够证明其不是六方形或三棱形结构。又能否由此证明其为八面体结构？

解析 如图 27.20 所示，六方形和三棱形配位层分子内必存在镜面对称结构，所以不具有旋光性。由该配合物不是六方形或三棱形的结构并不能证明其为八面体结构，其可能还存在别的几何异构体。

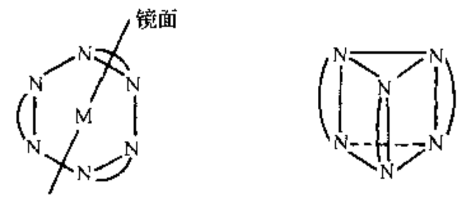


图 27.20

27.58 写出能够用来分离顺式-$[Co(en)_2Cl_2]^+$的外消旋混合物的反应系列。

解 其反应系列可为：

$$\left.\begin{matrix}(+)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl\\(-)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl\end{matrix}\right\}+2((-)\text{-}B^-)\longrightarrow\left\{\begin{matrix}(+)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]((-)\text{-}B)+Cl^-\\(-)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]((-)\text{-}B)+Cl^-\end{matrix}\right.$$

因为所得的两个化合物不是对映体，所以可用物理方法对其进行分离。分离后分别用过量的 HCl 处理，则又得到原来的化合物。

$$(+)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]((-)\text{-}B)+HCl\longrightarrow(+)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl+H((-)\text{-}B)$$

$$(-)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]((-)\text{-}B)+HCl\longrightarrow(-)\text{-}cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl+H((-)\text{-}B)$$

27.4 配位化合物的价键理论

27.59 写出下列各原子或离子的电子层结构并指出其未成对的电子数：(a)Fe　(b)Fe^{2+}　(c)Ni^{2+}　(d)Cu^{2+}　(e)Pt^{2+}　(f)Pt^{4+}

解 (a) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$，有 4 个未成对电子。

(b) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$，有 4 个未成对电子。

(c) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^8$，有 2 个未成对电子。

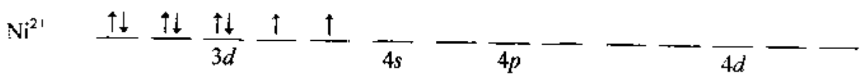
(d) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$，有 1 个未成对电子。

(e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^65d^84f^{14}$，有 2 个未成对电子。

(f) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^65d^64f^{14}$，有 4 个未成对电子。

27.60 证明所有为八面体的镍(Ⅱ)的配合物一定为外轨型配合物。

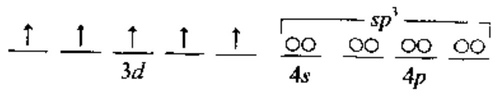
解 Ni^{2+}的电子层结构为



因为只有一个空轨道能为电子对所占据，所以其不能形成内轨型杂化轨道 d^2sp^3。八面体的杂化轨道只可能为外层 d 轨道参与的 sp^3d^2 型。

27.61 锰(Ⅱ)能与溴离子生成配合物，其顺磁性表明其具有 5 个未成对的电子。则其分子式和几何结构是什么样的？

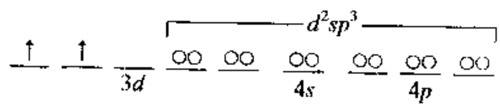
解



$MnBr_4^{2-}$　为八面体结构

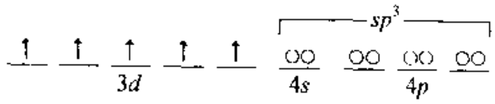
27.62 运用价键理论画出配离子$[V(H_2O)_6]^{3+}$的中心原子的杂化轨道图。

解



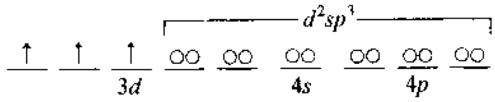
27.63 在配离子$[MnBr_4]^{2-}$中锰的杂化轨道为 sp^3，则其上有多少个未成对电子？

解 有 5 个未成对电子：



27.64 在$[Cr(CN)_6]^{3-}$上有多少个未成对电子？

解 有 3 个未成对电子：



27.65 在$[ZnBr_4]^{2-}$中锌原子sp^3杂化轨道上的电子对与溴原子成键，则在此配合物中未成对的电子数有多少？

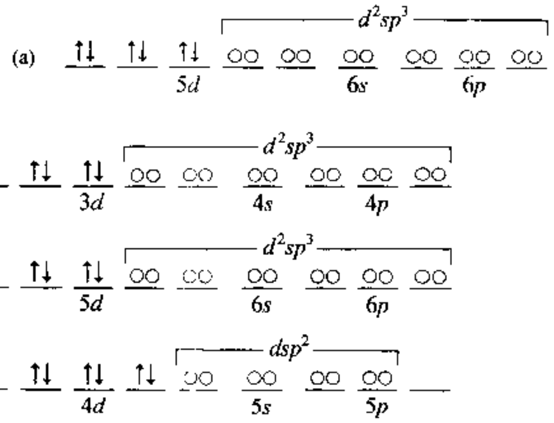
解 Zn(Ⅱ)离子上有 10 个 d 电子。因为 d 轨道为全充满，所以其上没有未成对的电子。

27.66 求$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$上的未成对电子数有多少？并说明其为什么不必指明为内轨型或外轨型？

解 因为铬(Ⅲ)离子上有 3 个未成对的 $3d$ 电子，从而剩下两个空轨道形成没有电子对的内轨型键，所以其必不是外轨型。

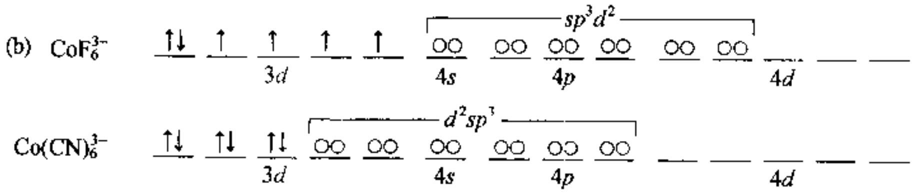
27.67 写出下列各物质的价电子层的结构：(a) $[PtCl_6]^{2-}$　(b) $Cr(CO)_6$　(c) $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$　(d) $[Pd(en)_2]^{2+}$

解



27.68 (a)说明为什么通常知道一配合物的磁化率对其电子层结构与价键理论相一致具有必要性？(b)画出(顺磁性)$[CoF_6]^{3-}$和(抗磁性)$[Co(CN)_6]^{3-}$的价电子结构图。

解 (a)对于一些内轨型键来说，电子成对是很必要的。其磁矩的变化能够揭示其所采用的轨道类型。



27.69 运用价键理论：(a)说明下列各配离子中金属中心原子的电子层结构；(b)预测其几何构型；(c)预测其磁矩：(i) $[Ag(CN)_2]^-$　(ii) $[Cu(CN)_4]^{2-}$　(iii) $[Fe(CN)_6]^{3-}$　(iv) $[Zn(CN)_4]^{2-}$

解

	(a)	(b)	(c)
$Ag(CN)_2^-$	sp	线型	0
$Cu(CN)_4^{2-}$	dsp^2	平面正方型	1.73BM
$Fe(CN)_6^{3-}$	d^2sp^3	八面体型	1.73BM
$Zn(CN)_4^{2-}$	sp^3	四面体型	0

27.70 已知$[CoI_4]^{2-}$的磁矩大于 3.5BM，运用价键理论画出其金属中心原子的电子层结构。

解

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ (3d) ｜ sp^3: OO (4s) OO OO OO (4p) （为高自旋）

27.71 以价键理论为基础，预测平面正方形的钯(Ⅱ)的配离子是高自旋的还是低自旋的。

解

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ (4d) ｜ dsp^2: OO (4d) OO (5s) OO OO (5p) ___ （为低自旋）

27.72 (a)某金属离子配合物的磁矩为 4.90BM；其另一同氧化态的配合物的磁矩为 0。则此金属中心原子可能为下列的哪一个？$Cr^{Ⅲ}$，$Mn^{Ⅱ}$，$Mn^{Ⅲ}$，$Fe^{Ⅱ}$，$Fe^{Ⅲ}$，$Co^{Ⅱ}$。(b)如果某金属离子配合物的磁矩为 4.90BM 和 2.83BM，则其可能是这些离子中的哪一个？

解 (a)$Fe^{Ⅱ}$（其未成对电子数要么为 4，要么为 0，所以必为 d^6 构型)。 (b)$Mn^{Ⅲ}$（其未成对电子数要么为 4，要么为 2，所以必为 d^4 构型)。

27.5 晶体场理论

27.73 证明稳定轨道降低时其分裂能为 0.4Δ，而不稳定轨道升高时其分裂能为 0.6Δ。

解 已知总的分裂能为 Δ，设稳定化能为 x，不稳定化能为 y，则 $y-x=\Delta$。当轨道被平均占据时其净能量不会增加，则：

$$3x+2y=0 \qquad 3x+2(\Delta+x)=0 \qquad 5x=-2\Delta \qquad x=-0.4\Delta$$

27.74 对于配离子$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$其平均配对能 P 为 23 500cm^{-1}，Δ 的值为 13 900cm^{-1}。则求此配离子在处于高自旋和低自旋时的晶体场稳定化能，并指出哪个更稳定？

解 对一个处于高自旋态的 d^4 离子：

$$\text{CFSE}=-0.6\Delta=-0.6(13\ 900cm^{-1})$$
$$=-8\ 340cm^{-1}$$

对于一个处于低自旋态的 d^4 离子，其净晶体场稳定化能为

$$\text{CFSE}=-0.6\Delta+P=-0.6(13\ 900cm^{-1})+23\ 500cm^{-1}$$
$$=+1\ 260cm^{-1}$$

一般来说能量越低的态越稳定。配体 H_2O 不能够产生足够强的晶体场以生成低自旋态的钴(Ⅱ)配合物。因为 $\Delta<P$，所以可以看出高自旋的结构更稳定。

27.75 已知 Cr^{2+} 的水解焓为−460kcal/mol，而在没有晶体场稳定化能的情况下为−435kcal/mol，则求 $Cr(H_2O)_6^{2+}$ 的 Δ 值。

解 对此 d^4 弱场离子来说，Cr^{2+} 的水解焓比没有晶体场稳定化能的情况下要高，则

$$-0.6\Delta=(-460kcal/mol)-(-435kcal/mol)=-25kcal/mol$$

$$\Delta=\left(\frac{25kcal/mol}{-0.6}\right)\left(\frac{350cm^{-1}}{1kcal/mol}\right)=14\ 600cm^{-1}$$ Δ 的实际值为 13 900cm^{-1}。

27.76 (a)运用晶体场理论，画出八面体结构的铑(Ⅱ)的配离子的电子结构图，已知其晶体场分裂能 Δ 比其配对能 P 大。(b)求处于此结构的晶体场稳定化能。

解 (a)

$\uparrow$ ___

$\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$

(b) CFSE$=-0.6\Delta+P$ （即使是在球形结构里，配离子至少有 2 对电子对；在八面体结构中，其电子对数又增加了一对。）

27.77 如果 Δ 大于配对能 P，则下列各 d^n 离子中哪个的晶体场稳定化能最小？d^6，d^7，d^8，d^9，d^{10}。

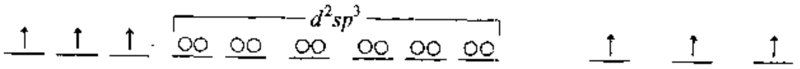
解 d^{10}（不论 Δ 的值为多少，其 CFSE=0Δ，均为 0）。

27.78 具有八面体结构的某配位化合物的 d 轨道上有 5 个电子，如果其平均配对能 P 为 20 500cm^{-1}，且 $t_{2g}-e_g$ 的能量差 Δ 为 15 500cm^{-1}，则此配合物为什么样的自旋状态？

解 因为 $P>\Delta$，所以其为高自旋态。

27.79 运用价键理论，举例说明内轨型并不意味着是低自旋。运用晶体场理论举例说明强场并不意味着是低自旋。

解 当电子数等于或小于 3 时，其未成对电子的数量与内轨型键无关。例如铬(Ⅲ)的配合物(d^3)可以在内轨道的未成对电子数与自由金属离子的相同时而处于高自旋态。同样此离子可在没有成对电子(即低自旋)的情况下为强场。



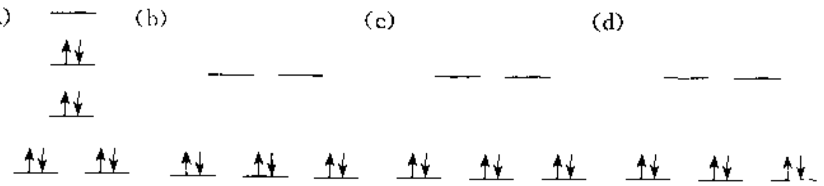
Cr(Ⅲ)　　　　共价键模型　　　　晶体场模型

27.80 什么因素决定为八面体的配合物是强还是弱的晶体场？要是晶体场稳定化能在强场和弱场之间突然变化，则中心原子的轨道上有多少个 d 电子？

解 场的强弱取决于 Δ 和 P 值的相对大小。晶体场稳定化能的突然变化发生在 d^4，d^5，d^6 和 d^7 构型上。

27.81 根据晶体场理论画出下列各配离子中中心原子的电子层结构图(比较 27.67 题和 27.68 题)：(a) $[Pd(en)_2]^{2+}$　(b) $[Co(CN)_6]^{3-}$　(c) $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$　(d) $[PtCl_6]^{2-}$

解



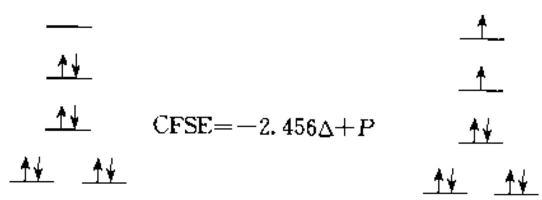
27.82 求 $\Delta=25\ 000\text{cm}^{-1}$，$P=15\ 000\text{cm}^{-1}$ 的 d^6 配合物的晶体场稳定化能。

解 d^6 离子处于强场(因为 $\Delta>P$)，则

$$\begin{aligned}\text{CFSE} &= -2.4\Delta+2P=(-2.4)(25\ 000\text{cm}^{-1})+(2)(15\ 000\text{cm}^{-1})\\ &= -30\ 000\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

27.83 求为平面正方形的 d^8 离子分别为强场和弱场时的晶体场稳定化能。并说明配体产生弱场的配合物是否易为平面正方形？

解 平面正方形配合物的"强场"指两个最高轨道的分裂能大于其配对能。因此强场和弱场的构型分别为



$\text{CFSE}=-2.456\Delta+P$　　$\text{CFSE}=-1.456\Delta$

强　场　　　　弱　场

对于 d^8 离子，八面体配合物的晶体场稳定能几乎与平面正方形弱场离子的相等，且形成两个额外的共价键，所以不可能形成平面正方形弱场配合物。

27.84 区分 $\Delta=0$ 和 CFSE=0 的配离子，并分别举例。

解 $\Delta=0$ 表示不存在场——自由气体离子。CFSE=0 表示 d 轨道的占据状态相同——d^5 弱场离子或 d^{10} 离子。例子见题 27.85 的答案。

27.85 分别为平面正方形、四面体、八面体的镍(Ⅱ)离子的以 Δ 表示的晶体场稳定化能是多少？当为锌(Ⅱ)离子时其又是多少？

解 镍(Ⅱ)为 d^8。平面正方形、四面体、八面体的镍(Ⅱ)离子的晶体场稳定化能分别为

$-2.456\Delta+P$，-0.356Δ 和 -1.20Δ。锌(Ⅱ)是 d^8 离子且其任何几何形状的配合物的晶体场稳定化能均为 0。

27.86 对于位于平面正方形(以 x 和 y 为坐标)结构中带负电荷的离子来说，哪个 d 轨道的能量最高？哪个最低？

解 具有最高能量的轨道为 $d_{x^2-y^2}$；具有最低能量的为简并轨道 d_{xz} 和 d_{yz}。

27.87 画表表示平面正方形配合物的晶体场稳定化能。假设只有 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道的能量差足够大，在某些情况下能够使电子成对。

解

d 电子个数	CFSE 强场	d 电子个数	CFSE 强场
1	-0.514Δ	6	$-2.256\Delta+P$
2	-1.028Δ	7	$-2.684\Delta+P$
3	-1.456Δ	8	$-2.456\Delta+P$
4	-1.228Δ	9	-1.228Δ
5	$-1.742\Delta+P$	10	0

注意：只有最高能级与其相邻能级的能量差 Δ 足够大，才可以形成强场。

27.88 说明为什么晶体场理论不适用于主族金属形成的配合物？

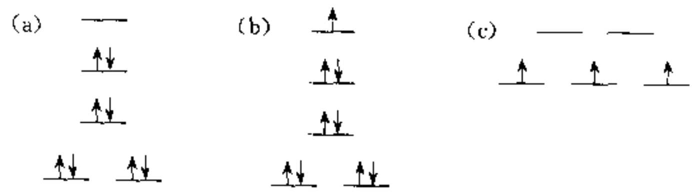
解 因为主族金属没有未充满的次外层 d 轨道，其要么为空的要么为全充满的，所以其晶体场稳定化能为 0。

27.89 说明为什么 d^8 配合物比别的配合物更易形成平面正方形的几何结构？

解 因为只有在 d^8 和 d^9 两种情况下，平面正方形配合物的晶体场稳定化能比八面体配合物的大得多。

27.90 根据晶体场理论，画出下列各配离子中中心原子的价电子层结构：(a) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (b) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (c) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

解



27.91 一 d^9 中心离子的价电子层结构与次外层 d 轨道上具有单一正电子(e^+)的一假想离子的结构类似。则(a)d^+离子的基态是否简并？(b)具有八面体结构的 d^+ 离子的激发态的简并度为多少？(c)具有八面体结构的 d^1 离子的基态的简并度为多少？(d)说明为什么在一八面体中 d^9 构型被认为是与 d^1 构型"相反"的？

解 (a)因为 d^9 离子的基态是简并的——未成对电子可占据 5 个轨道中的任一个——"正电子离子"的基态也是简并的——正电子可占据 5 个轨道中的任一个。(b)激发态可占据 t_{2g} 轨道上的任一个，也即为三重简并。

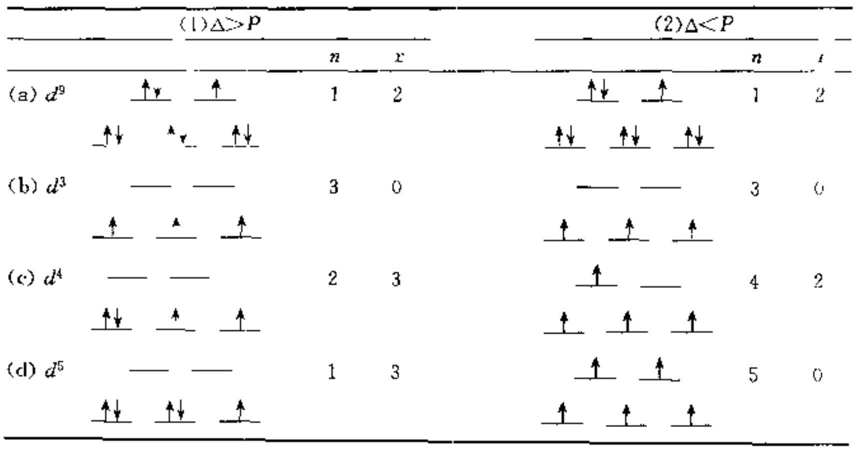


激发态的"正电子离子"　　　基态的 d^1 离子

(c)d^1 离子为三重简并。(d)可认为 d^9 构型与 d^+ 构型相当，其基态的简并度与 d^1 离子激发态的简并度相同，反之也对，所以说它们互为相反的。

27.92 当一八面体配合物的 Δ 与 P 成下列关系时：(1)$\Delta>P$，(2)$\Delta<P$，预测下列各种类型离子的自旋状态：(a)d^9　(b)d^3　(c)d^4　(d)d^5

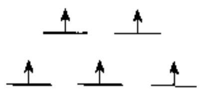
解☞



n=未成对电子数　x=简并度

27.93　(a)第一过渡系列元素的高自旋络合物的基态上未成对电子的数最大为多少？(b)它是什么元素且氧化态是多少？

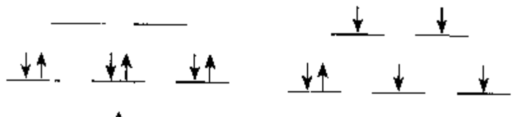
解☞　(a) 5　　(b)Mn(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)为 d^5 离子。

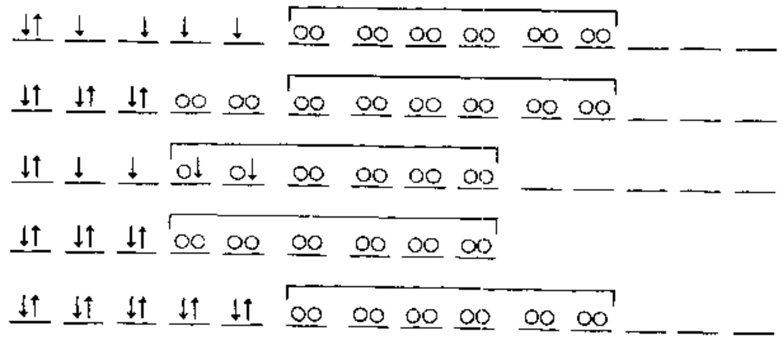


27.94　如果第一过渡系列金属元素的某个配合物具有 d^i 构型，则当 i 为多少时可只用磁性来区分其八面体配合物的强场与弱场配位体？

解☞　4,5,6 和 7。因为当电子数为 1,2 或 3 时，不论 Δ 值为多少其必只占据低轨道；而当电子数等于或大于 8 时，不论 Δ 值为多少其低轨道必全充满。

27.95　指出八面体配合物 A 和 B 分别与从Ⅰ到Ⅴ的五种电子层结构中的哪个相吻合。





解☞　A 的 6 个电子均成对，所以其与Ⅳ相吻合。B的 6 个 d 电子中有四个未成对，所以其与Ⅰ相吻合。

27.96　有什么实例能够用来证明许多八面体配合物的 Δ 值比氢原子的 1s 轨道和 2s 轨道的能量差要小？而氢原子上的哪两个轨道的能量差与八面体配合物的 Δ 值大小相当？

解☞　氢原子的 1s 轨道和 2s 轨道的能量差处于电磁波中的紫外区，而配位化合物的 Δ 值处于可见光区-能量低些-也即能量差要小些。氢原子的最高层轨道与第二层轨道的能量差属于 Balmer 系，与八面体配合物的 Δ 值大小相当。

27.97　画出一直线型配合物的晶体场分裂图，假定配位体位于 z 轴上。

解☞　当在 z 轴上有两个负电荷时，直线型场的 d_{z^2} 轨道能量最高。此轨道上的一个电子将位于

直接与负电荷毗连的区域。d_{xz} 和 d_{yz} 轨道是简并的，能量次之。d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道是简并的，能量最低。

$$\overline{d_{z^2}}$$
$$\overline{d_{xz}}\quad\overline{d_{yz}}$$
$$\overline{d_{xy}}\quad\overline{d_{x^2-y^2}}$$

27.98 说明为什么平面正方形配合物的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道和 d_{xy} 轨道的能量差与八面体配合物的此两轨道的能量差相等。

解 可以假设平面正方形是由八面体的两个相反的键拉长直到配体完全分离所得到的。当 z 轴上的配体移动时，其对 xy 平面上的两个轨道造成的影响相同，正是因为这样，当配体分离时两轨道的能量差保持不变。

27.99 如果没有晶体场稳定化能，Fe^{2+} 离子的水解焓比预期的要大 11.4kcal/mol。假设水合配合物为高自旋，则估算$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 的 Δ 值为多少？

解 d^6 弱场离子的晶体场稳定化能为 -0.40Δ。因为配合物的能量降低了这么多（-11.4kcal/mol)，所以其水解焓要高。

$$CFSE=-11.4\text{kcal/mol}=-0.40\Delta \qquad \Delta=28.5\text{kcal/mol}$$

27.100 使用下面所给的晶格能，估算八面体配合物晶体 VO，MnO 和 FeO 的 Δ 值。

氧化物	CaO	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO	ZnO
U/kJ/mol	−3465	−3882	−3917	−3813	−3923	−3992	−4076	−4035

解 由图 27.21 可知：Ca^{2+}，Mn^{2+}(弱场)和 Zn^{2+} 离子，d^0，d^5 和 d^{10} 的 CFSE=0。过这些点作一条平滑的曲线，由实际的点与对应曲线上的点之差可估算出 V^{2+} 和 Fe^{2+} 的晶体场稳定化能：

对于 V^{2+}　d^3　　$CFSE=-1.2\Delta=-226\text{kJ/mol}$　　$\Delta=188\text{kJ/mol}$

对于 Fe^{2+}　d^6　　$CFSE=-0.4\Delta=-67\text{kJ/mol}$　　$\Delta=167\text{kJ/mol}$

因为不论 Δ 值为多少，晶体场稳定化能均为 0，所以无法估算出 Mn^{II} 的 Δ 值，不过其可能处于同样的范围内。

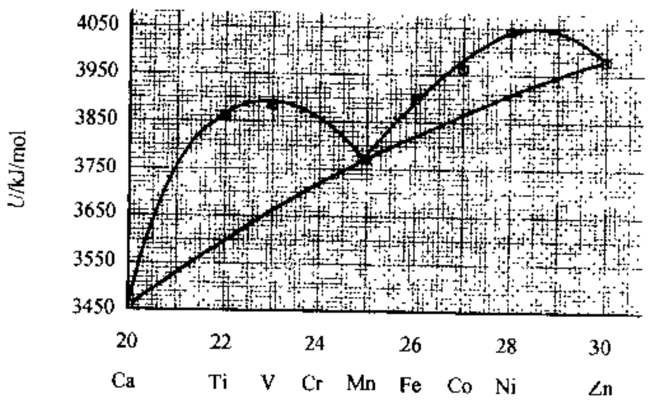


图 27.21

27.101 说明为什么铂(Ⅱ)和钯(Ⅱ)的配合物几乎都为平面正方形而镍(Ⅱ)的配合物只有少量的为平面正方形？

解 铂(Ⅱ)和钯(Ⅱ)的配合物的 Δ 值较大。因为 d^8 离子的 $CFSE=-2.456\Delta$ 而八面体配合物的 $CFSE=-1.20\Delta$，这表明平面正方形结构较稳定。Δ 值越大说明晶体场稳定化能之差也越大，当晶体场稳定化能之差大到可以克服两键(6 与 4)的键能损失时，平面正方形结构的配合物就能稳定存在。

27.102 一组六配体氧化物晶体的 M—O 键长如下所示，则画出键长-原子序数的坐标图，并作出解释。

氧化物	CaO	TiO	VO	MnO	FeO	NiO	ZnO
d/Å	2.4	2.1	2.05	2.2	2.18	2.08	2.1

解 由图 27.22 可知，除 Fe(Ⅱ)外所有的点均落在双峰曲线上。因为原子间的相互作用力越大其键长就越短，所以此曲线是倒转的。

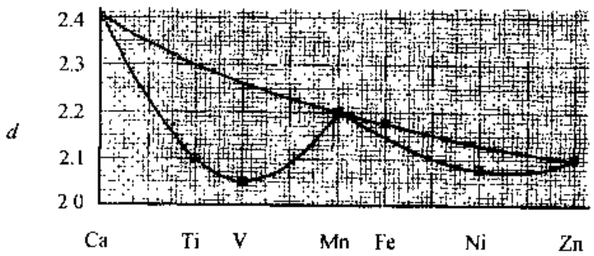


图 27.22

27.103 (a)画出一立方晶体的晶体场分裂图，并分别与八面体、平面正方形及四面体晶体的相比较。(b)在此立方晶体中当离子有多少个 d 电子时其晶体场稳定化能最大？

解 (a)其图与四面体晶体的图相同，因为四面体可以看作是间隔地缺少配位体的立方体(见图 27.23)，所以立方体的实际分裂是四面体的二倍，为 0.889Δ。(b)d^4 强离子场最稳定。

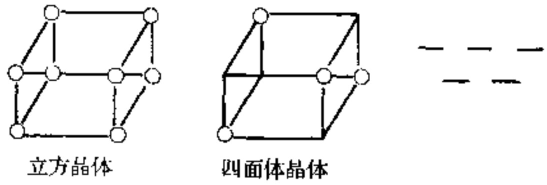


图 27.23

27.104 根据晶体场理论，说明为什么具有六个同样配体的八面体配合物中并非所有的六个金属-配体原子间的距离都是一样。

解 两个 e_g 轨道中一个是半充满的，一个是全充满的，故配体之间的相互作用力是不同的。

27.105 (a)在距 4 个电子 2.5Å 的中心处有一正二价的离子，则求此体系的库仑吸引能。(b)求一四面体的当量能。(c)求在上述各种情况下 d^8 离子的晶体场稳定化能。并求要是此种离子倾向于形成平面正方形的几何结构时其 Δ 的最小值为多少？

解 (a)见图 27.24 所示，可见有 4 个吸引力，有 6 个排斥力(其中 2 个的距离为 5.0Å，另 4 个的距离为 $2.5\sqrt{2}$Å)。则由 Coulomb 定律得

$$E=\left(4\,\frac{(2+)(1-)}{2.5}+4\,\frac{(1-)^2}{2.5\sqrt{2}}+2\,\frac{(1-)^2}{5.0}\right)\left(\frac{(4.8\times10^{-10}\,\text{esu})^2}{10^{-8}\,\text{cm}}\right)=-3.84\times10^{-11}\,\text{erg}$$

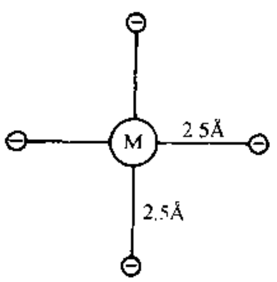


图 27.24

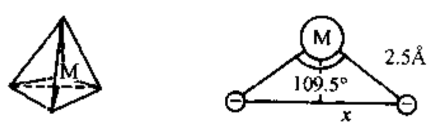


图 27.25

(b)对于四面体结构(图 27.25)，相邻负电荷的距离可由三角关系得到，为 4.08Å，则

$$\sin\left(\frac{109.5°}{2}\right)=\frac{x}{2.5Å}\quad x=2.04Å\quad 2x=4.08Å$$

有 6 个排斥力和 4 个吸引力，则其净能量为

$$E=\left(4\frac{(2+)(1-)}{2.5}+6\frac{(1-)^2}{4.08}\right)\left(\frac{(4.8\times10^{-10}esu)^2}{10^{-8}cm}\right)=-3.98\times10^{-11}erg$$

(c)因为没有给出原型金属离子了的配对能，所以可认为两个场都是弱场。在弱平面正方形场中 CFSE=−1.456Δ，在弱四面体场中 CFSE=−0.356Δ，则二者晶体场稳定化能之差为−1.10Δ。不同配体，不同氧化态及不同金属间转化时 Δ 的值都会变化，但不同配位几何结构间转化时 Δ 不变。所以晶体场稳定化能的变化等于上面计算所得的能量变化。即 0.1410erg −1.10Δ，Δ=−1.310erg

27.106 $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 的稀溶液均是无色的，已知前者为低自旋而后者为高自旋的，则(a)各离子中的未成对电子数分别是多少？(b)已知二者的 Δ 相差很大，但为什么均为无色的？

解 (a)



$Fe(CN)_6^{4-}$ 中有 0 个　　$Fe(H_2O)_6^{2+}$ 中有 4 个

(b)$Fe(CN)_6^{4-}$ 的 Δ 很大从而使其吸收峰位于紫外区；$Fe(H_2O)_6^{2+}$ 的 Δ 很小从而使其吸收峰位于红外区。实际上都不是可见光区。

27.107 六水合铁(Ⅲ)离子为无色，当加入 NCS^- 时其溶液变成红色。试作解释。

解 由 27.106 题可知 H_2O 不是强场配体。NCS^- 具有空的 π^* 轨道，为强场配体，能使 Δ 值增大，所以能使最大 *d-d* 吸收波长从红外区降低到可见光区。

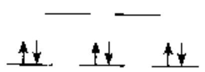
27.108 下列哪个 Co^{2+} 的配合物的晶体场分裂最弱？(a) $[CoCl_6]^{4-}$ (b) $[Co(CN)_6]^{4-}$ (c) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (d) $[Co(en)_3]^{2+}$ (e) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

解 $CoCl_6^{4-}$，因为 Cl^- 位于所列配体的光谱系列的最低处。

27.109 已知 $IrCl_6^{3-}$ 的 Δ 为 27 600cm^{-1}，则(a)其最大吸收峰的波长为多少？(b)预测此离子的磁性情况。

解 (a) $\lambda=\left(\frac{1}{27\ 600cm^{-1}}\right)\left(\frac{10^9nm}{10^2cm}\right)=362nm$

(b)因为 Δ 很大，所以 Ir(Ⅲ)的电子均是成对的，则配合物为抗磁性的。



27.110 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$的溶液为绿色，而$[Ni(CN)_4]^{2-}$的溶液却为无色。试对这一现象作出解释。

解 因为镍与水生成的配合物的 Δ 值处于可见光区；而与氰生成的配合物的 Δ 值处于紫外区。

27.111 把 0.10mol Cu^{2+} 溶于 1.00mol/L 氨的水溶液中制成 1.0L 的溶液，则求此溶液中$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$的浓度为多少？已知 $K_s=1\times10^{12}$。

解 $Cu^{2+}+4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$　　$K=\frac{[Cu(NH_3)_4{}^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}=1\times10^{12}$

因为稳定常数的值很大，可知 Cu^{2+} 与 NH_3 反应进行得很完全。故$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的平衡浓度可认为约等于 0.10mol/L(如果溶液中仍有 $x$mol/L Cu^{2+} 没有发生配位，则配位离子的浓度为 0.10−x)。因为要生成 1mol 配位离子需消耗 4mol NH_3，则当配位离子的浓度为 0.10mol/L 时，溶液中氨的浓度变为 1.00−4(0.10)=0.60mol/L。总之：